This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

V Chem 3508.99.20

HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

ÉQUILIBRE

DES

SYSTÈMES CHIMIQUES

PAR

J. WILLARD GIBBS

PROFESSEUR AU COLLÈGE YALE A NEWHAVEN

TRADUIT PAR

HENRY LE CHATELIER

Ingénieur en Chef des Mines. Professeur au Collège de France

PARIS

GAUTHIER-VILLARS et FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1899

ÉQUILIBRE

DES

SYSTÈMES CHIMIQUES

ÉQUILIBRE

DES

SYSTÈMES CHIMIQUES

PAR

J. WILLARD GIBBS

PROFESSEUR AU COLLÈGE YALE A NEWHAVEN

TRADUIT PAR

HENRY LE CHATELIER

Ingénieur en chef des Mines, Professeur au Collège de France.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1899

(Tous droits réservés.)

V Chem 3508.99.20

HARVARD
UNIVERSITY
LIBRARY
JUN 5 1974

7516
181

PRÉFACE DU TRADUCTEUR

L'œuvre thermodynamique du professeur J. Willard Gibbs comprend trois parties distinctes, qui ont fait l'objet de mémoires séparés, publiés successivement dans les transactions de l'Académie du Connecticut.

Représentation géométrique des propriétés thermodynamiques des corps (décembre 1873).

Équilibre des systèmes hétérogènes. *1re partie.* — Phénomènes chimiques (juin 1876).

Équilibre des systèmes hétérogènes. *2e partie.* — Capillarité et électricité (juillet 1878).

C'est le second de ces mémoires, de beaucoup le plus important des trois, dont on donne ici la traduction. Sa publication restera dans l'histoire de la chimie un événement capital. La découverte par H. Sainte-Claire Deville de la dissociation, ou pour s'exprimer d'une façon plus précise, de la *réversibilité des phénomènes chimiques*, n'avait pas tout d'abord été appréciée à sa juste valeur par les chimistes qui avaient été beaucoup plus frappés de la limitation des réactions que de leur réversibilité. Les conséquences de cette réversibilité, et en particulier la

possibilité d'appliquer à la chimie les principes de la thermodynamique, n'avaient pas été aperçus d'une façon précise. MM. Moutier et Peslin avaient seulement indiqué que les systèmes à tension fixe de dissociation devaient satisfaire à la formule de Clapeyron. C'est au professeur W. Gibbs que revient l'honneur d'avoir, par l'emploi systématique des méthodes thermodynamiques, créé une nouvelle branche de la science chimique dont l'importance, tous les jours croissante, devient aujourd'hui comparable à celle de la chimie pondérale créée par Lavoisier.

La portée des travaux du professeur W. Gibbs n'a pourtant pas été immédiatement reconnue ; leur influence sur les progrès de la science n'a pas été tout d'abord ce qu'elle aurait dû être. Les chimistes se sont trop longtemps désintéressés d'idées qui leur étaient présentées sous une forme difficilement accessible. Bien peu d'entre eux étaient en état de comprendre une œuvre écrite par un mathématicien paraissant ignorer les idées ou préjugés de ses lecteurs et dédaigner leurs préoccupations expérimentales. Des pages entières sont consacrées à l'étude de phénomènes dont la probabilité n'est qu'un infiniment petit, parfois même du 4e ordre, tandis que quelques lignes à peine sont consacrées à énoncer des lois nouvelles et d'une importance capitale s'appliquant à tous les phénomènes de la chimie ; aussi ces lois ont-elles passé complètement inaperçues. Le savant professeur d'Amsterdam, Van der Waals, a découvert dans l'œuvre de Gibbs deux

lois semblables et les a expliquées aux chimistes : la *loi des phases* et les règles relatives à l'*état critique* dans les mélanges. Il est inutile de rappeler l'importance des recherches expérimentales auxquelles ces deux lois ont conduit les savants hollandais. Mais la plupart des lois semblables n'ont été ainsi reconnues qu'après avoir été découvertes à nouveau d'une façon tout à fait indépendante. C'est ainsi que les lois de l'équilibre chimique énoncées par M. Van't Hoff et par moi ont été ensuite retrouvées par M. Mouret dans le mémoire de Gibbs. Il est probable qu'il reste encore dans ce travail bien des points à approfondir, c'est là un des motifs qui m'ont engagé à en publier une traduction française. Je me suis astreint à la faire aussi littérale que possible pour éviter de modifier à mon insu la pensée de l'auteur.

Il pourra être utile au lecteur de lui donner dans cette introduction un résumé sommaire des notions et lois nouvelles, intéressantes pour l'expérimentateur, qui ont été, pour la première fois, formulées dans le mémoire sur l'équilibre des systèmes hétérogènes (chimiques).

Résistances passives (pages 6 et 7). — Dès le début du mémoire, on rencontre une distinction capitale entre les réactions limitées par des causes analogues aux résistances passives de la mécanique, et les réactions limitées par l'équilibre des tendances actives qui sollicitent un système chimique. Ces dernières seules donnent lieu à un véritable équilibre. La notion des équilibres passifs a été reprise plus récemment,

mais sans rien y ajouter de neuf, sous les noms de repos chimique et de faux équilibre. Bien des chimistes méconnaissent encore le rôle des résistances passives et sont amenés ainsi à contester les lois les plus certaines de la mécanique chimique ; ils se trouvent dans la situation d'ingénieurs qui voudraient appliquer à leurs machines les principes de la mécanique rationnelle en faisant systématiquement abstraction du frottement.

Actions de présence (page 140). — Le rôle des actions de présence qui tendent à ramener un système donné vers un de ses états d'équilibre (une de ses phases d'énergie dissipée), sans jamais influer sur la nature de cet état d'équilibre, est complètement défini.

Mais cette définition est donnée en peu de mots ; l'auteur ne soupçonne évidemment pas les préoccupations peu justifiées que cette question a données et donne encore aux expérimentateurs ; il ignore l'importance attribuée à la théorie de l'éthérification de Williamson et à beaucoup d'autres cas particuliers semblables.

Parois semi-perméables (page 46). — Les parois semi-perméables, qui dans ces dernières années ont pris en chimie une place très en vue, sont complètement étudiées; leur existence a été ainsi prévue longtemps avant leur réalisation expérimentale. Les formules fondamentales de la pression osmotique sont établies dans toute leur généralité.

Solutions solides (page 41). — De même les solutions solides, qui aujourd'hui encore sont presque une nouveauté pour bien des chimistes, font l'objet de développements très étendus; les considérations exposées à leur sujet sont immédiatement applicables aux abaissements anormaux des points de congélation, aux dissolutions des mélanges de sels isomorphes. Elles rendent les plus grands services dans l'étude des alliages métalliques.

Représentations géométriques (page 98). — Les modes de représentation géométrique des systèmes chimiques proposés par J. W. Gibbs dans son premier mémoire et utilisés systématiquement dans le mémoire actuel ont rendu des services inappréciables aux chimistes. Ils leur ont permis, à la suite de M. Bakkhuis Roozeboom et de ses élèves, d'aborder l'étude des systèmes très complexes dans lesquels il eût été absolument impossible de se reconnaître sans un mode de représentation des faits parlant aux sens et à l'imagination.

Mais à côté de ces notions générales et au-dessus d'elles, il faut placer l'énoncé d'un certain nombre de lois numériques reliant les faits concrets entre eux, lois très intéressantes pour l'expérimentateur qui, abandonné à ses seules lumières, serait resté sans doute longtemps encore impuissant à établir ces lois.

Loi des phases (page 63). — La plus connue de ces lois, qui d'un accord unanime porte le nom de son

auteur, est la fameuse loi des phases dont les conséquences ont été magistralement développées par MM. Bakkhuis Roozboom, Schreinmakers, Stortenbeker et W. Bancroft. La classification des phénomènes d'équilibre chimique d'après leurs relations avec la loi des phases a jeté une clarté considérable dans un ensemble de faits dont la complexité allait toujours croissante.

Loi de stabilité de l'équilibre chimique (pages 85-91-110). — Cette loi, une des plus utiles pour l'expérimentateur, a passé complètement inaperçue dans l'œuvre de Gibbs, bien qu'elle y soit formulée plus complètement qu'elle ne l'a jamais été depuis. Elle consiste en ce que tout changement apporté à l'un des facteurs de l'équilibre : pression, température, concentration, amène une transformation du système qui tend à produire un changement de signe contraire du facteur considéré.

Équilibre des systèmes monovariants (page 71). — Loi générale, passée également inaperçue ; la formule antérieure de Clapeyron, la loi plus récente de l'équilibre isochimique n'en sont que des cas particuliers. Le grand intérêt de cette loi tient à ce qu'elle est absolument précise et absolument rigoureuse, ce qui n'est pas le cas des lois beaucoup plus connues relatives aux mélanges gazeux et aux solutions diluées.

Formule des mélanges gazeux (page 185). — En partant d'une hypothèse sur le potentiel des mélanges

gazeux, suggérée par les propriétés bien connues des tensions de vapeur des liquides en présence d'un gaz inerte, J. W. Gibbs a établi une loi de l'action de masse qui a été démontrée bien des fois depuis par des procédés moins satisfaisants. Dans la formule qui exprime cette loi, les termes relatifs à la température sont une fonction très complexe de cette dernière ; mais cette fonction se réduit à un seul terme très simple quand on met en évidence la chaleur latente de réaction. Cette indication donnée incidemment en quelques lignes est passée inaperçue, à ce point que lorsque cette formule simple a été retrouvée plus tard par des méthodes différentes, on a parfois contesté son exactitude en prétendant qu'elle était contraire à la formule de Gibbs. On a même plus d'une fois appliqué la formule développée en traitant ses paramètres comme des constantes arbitraires et leur donnant des valeurs conduisant à des chaleurs de réaction de signe contraire à la réalité.

Solutions diluées (page 177). — On passe des lois approchées des mélanges gazeux aux lois approchées des solutions diluées par l'intermédiaire de la loi de solubilité des gaz de Henri. Mais cette question n'est traitée que d'une façon tout à fait sommaire ; les formules données ne sont pas applicables aux solutions diluées des sels. Les travaux de M. Van t'Hoff sur ce sujet ne sont pas seulement le développement des idées de J. W. Gibbs, ils ont un réel caractère de nouveauté, car ils visent principalement les cas où la loi de Henri est en défaut.

Il faudrait encore mentionner les formules relatives à l'état critique (page 120), les valeurs du potentiel dans les solutions diluées (page 130), etc., mais les exemples précédents suffisent pour montrer l'intérêt expérimental d'un travail qui peut sembler au premier abord ne s'adresser qu'aux mathématiciens.

SUR L'ÉQUILIBRE

DES

SYSTÈMES CHIMIQUES[1]

L'énergie du monde est constante.
L'entropie du monde tend vers un maximum.

CLAUSIUS.

L'intelligence des lois qui régissent les systèmes matériels est grandement facilitée par la considération de l'énergie et de l'entropie de ces systèmes dans les divers états qu'ils peuvent prendre. La différence des valeurs de l'énergie entre deux états différents d'un système représente la somme des quantités de chaleur et de travail reçues ou cédées par le système quand il passe d'un de ces états à l'autre et la différence d'entropie représente la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{t}$ dans le même changement (dQ représente la quantité élémentaire de chaleur reçue de l'extérieur, t la température de la partie du système qui reçoit cette quantité de chaleur). Les différentes valeurs de l'énergie et de l'entropie caractérisent dans tout ce qu'ils ont d'essentiels les divers effets que le système peut produire en passant d'un état à un autre. En effet, par des procédés mécaniques et thermodynamiques supposés théoriquement parfaits, il est toujours possible de transformer un ensemble donné de chaleur et de travail en un autre qui n'en diffère ni

(1) Le mot *hétérogène* a été traduit par *chimique* parce qu'en français le mot hétérogène sert habituellement à indiquer une différence d'état physique tandis qu'il exprime ici une différence d'état chimique.

(*Note du traducteur.*)

par la somme de ces deux grandeurs prises ensemble, ni par la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{t}$. Mais ce n'est pas seulement au point de vue des relations d'un système avec l'extérieur que la considération de son énergie et de son entropie présente une importance capitale. Dans le cas des systèmes purement mécaniques (tels que ceux de la mécanique rationnelle) qui ne sont capables d'exercer sur le milieu extérieur qu'un seul mode d'action (le développement du travail mécanique), la fonction qui exprime la capacité du système d'exercer ce mode d'action, joue un rôle prépondérant dans la théorie de l'équilibre, la condition d'équilibre étant que la variation de cette fonction s'annule ; de même dans un système thermodynamique (comme le sont tous les systèmes matériels réels), capable d'exercer sur le milieu extérieur deux modes d'action distincts, les deux fonctions qui expriment cette double capacité fournissent un critérium également simple de l'équilibre.

Critérium de l'équilibre et de la stabilité. — Le critérium de l'équilibre d'un système isolé de toute influence extérieure peut être exprimé sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes qui sont équivalentes :

I. *Pour l'équilibre d'un système isolé il est nécessaire et suffisant que dans toutes les variations possibles de l'état du système, qui n'altèrent pas son énergie, la variation de l'entropie soit nulle ou négative.*

Si on désigne par

ε l'énergie du système,

η l'entropie du système

et si on convient que toute lettre placée à droite d'une différentielle et un peu en dessous indique une gran-

deur restant invariable, la condition d'équilibre peut s'écrire :

$$(d\eta)_\varepsilon \leqq 0 \qquad (1)$$

II. *Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que dans tous les changements d'état possibles du système qui ne font pas varier son entropie, la variation de son énergie soit nulle ou positive.*

Cette condition peut s'écrire :

$$(d\varepsilon)_\eta \geqq 0 \qquad (2)$$

L'équivalence de ces deux théorèmes se démontre en partant de cette remarque, qu'il est toujours possible soit d'augmenter à la fois, soit de diminuer à la fois l'énergie et l'entropie, en fournissant ou enlevant de la chaleur à une partie quelconque du système. Supposons que la condition (2) soit remplie sans que la condition (1) le soit. Si la condition (1) n'est pas remplie il y aura quelque variation de l'état du système pour laquelle

$$d\eta > 0 \quad \text{et} \quad d\varepsilon = 0$$

En diminuant après cette variation à la fois l'énergie et l'entropie du système, nous pourrons arriver à un état pour lequel l'ensemble des deux variations subies par le système satisfera à la double relation

$$d\eta = 0 \quad \text{et} \quad d\varepsilon < 0$$

c'est-à-dire que contrairement à l'hypothèse initiale la relation (2) n'est pas satisfaite.

Inversement, si la condition (1) était remplie, sans que la condition (2) le soit, il y aurait un changement de l'état du système pour lequel

$$d\varepsilon < 0 \quad \text{et} \quad d\eta = 0$$

d'où l'on déduirait qu'il en existe également un pour lequel on a la relation

$$d\varepsilon = 0 \quad \text{et} \quad d\eta > 0$$

c'est-à-dire que contrairement à l'hypothèse initiale, la condition (1) ne serait pas remplie.

Les équations qui expriment la condition d'équilibre et l'énoncé qui en donne la traduction en langage ordinaire, doivent être interprétées suivant les usages courants du calcul différentiel, c'est-à-dire que les infiniment petits d'ordre supérieur au premier sont négligés. Mais pour la distinction des différentes espèces d'équilibre au point de vue de leur stabilité, il faut envisager la valeur absolue des variations. On emploiera le signe Δ dans les équations où les valeurs absolues des variations sont ainsi envisagées, c'est-à-dire dans lesquelles les infiniment petits d'ordre supérieur ne sont plus négligés. Moyennant cette convention, il sera possible d'exprimer la condition nécessaire et suffisante des différentes espèces d'équilibre.

Pour l'équilibre stable on a les deux relations équivalentes :

$$(\Delta\eta)_\varepsilon < 0 \quad \text{ou} \quad (\Delta\varepsilon)_\eta > 0 \tag{3}$$

Pour l'équilibre indifférent, il faudra que dans quelques changements du système on ait la relation

$$(\Delta\eta)_\varepsilon = 0 \quad \text{ou} \quad (\Delta\varepsilon)_\eta = 0 \tag{4}$$

tandis que pour le plus grand nombre on a

$$(\Delta\eta)_\varepsilon < 0 \quad \text{ou} \quad (\Delta\varepsilon)_\eta > 0 \tag{5}$$

et pour l'équilibre instable il devra y avoir quelques changements qui satisferont à la relation

$$(\Delta\eta)_\varepsilon > 0 \tag{6}$$

et aussi quelques-uns pour lesquels

$$(\Delta\varepsilon)_\eta < 0 \qquad (7)$$

tandis que pour le plus grand nombre on a

$$(\Delta\eta)_\varepsilon \leqq 0 \quad \text{ou} \quad (\Delta\varepsilon)_\eta \geqq 0 \qquad (8)$$

Dans l'énoncé de ces conditions de l'équilibre et de la stabilité on n'a envisagé que les changements *possibles*. Il est indispensable de préciser dans quel sens ce mot *possible* doit être entendu. En premier lieu, tous les changements d'état des systèmes qui supposent un déplacement fini quelconque de la matière seront laissés de côté dans cette étude, bien que ces changements puissent très bien être introduits dans les équations différentielles. Par exemple, si un système renferme deux masses de la même substance qui ne soient ni en contact, ni reliées par d'autres matières contenant la même substance ou l'un de ses composés, une augmentation infiniment petite de l'une des masses corrélatives d'une diminution égale de l'autre ne sera pas considérée comme un changement possible du système. En dehors de ce cas d'impossibilité absolue, on rejettera seulement comme impossibles, si les échanges de chaleur se font librement par rayonnement ou conductibilité, les changements empêchés par des forces passives ou des résistances analogues. Mais si le système est composé de différentes parties entre lesquelles on suppose qu'il n'y ait aucun échange thermique, on devra nécessairement considérer comme impossible toute diminution d'entropie de l'une quelconque de ces différentes parties isolées l'une de l'autre, attendu qu'un tel changement ne peut résulter que d'un échange de chaleur. Cette restriction

peut utilement être introduite dans la seconde expression de la condition générale d'équilibre.

$$(d\varepsilon)_{\eta', \eta'', \text{etc.}} \geqq 0 \qquad (9)$$

η', η'', etc., désignant les entropies des diverses parties du système entre lesquelles il n'y a pas d'échange de chaleur. Quand la condition d'équilibre est ainsi formulée, il n'y a plus à se préoccuper des restrictions relatives aux échanges de chaleur par conductibilité.

Pour appliquer à un système les conditions d'équilibre qui viennent d'être énumérées, il faut connaître les résistances passives qui s'opposent aux changements, au moins quand elles sont capables d'empêcher complètement ces changements. (Il n'y a pas lieu de se préoccuper des forces passives, qui ne font, comme la viscosité, que les retarder.) Il est, en général, facile de reconnaître cette passivité des systèmes matériels, pour peu que l'on ait la moindre connaissance de leur nature. Comme exemple de forces passives, on peut citer le frottement qui empêche le glissement de deux surfaces solides pressées l'une contre l'autre, la cohésion qui empêche les différentes parties d'un solide parfois même d'un fluide de prendre des mouvements différents l'un de l'autre, la résistance d'ordre chimique qui empêche deux formes d'une même substance (simple ou composée) de se transformer l'une dans l'autre ; la résistance qui s'oppose aux changements de forme des corps plastiques.

La caractéristique de ces résistances passives est d'empêcher certaines espèces de mouvements ou de changements, bien que l'état initial du système puisse être modifié et qu'il tende à l'être par l'action extérieure des forces et de la chaleur qui le sollicitent. On peut

communiquer des variations finies, au moins dans certaines limites, aux grandeurs qui définissent l'état initial du système, aux actions mécaniques et calorifiques qui l'influencent sans provoquer le changement en question. L'équilibre dû à de semblables propriétés passives doit être absolument distingué de celui qui résulte de l'équivalence des tendances actives du système. Dans ce cas, un changement infiniment petit de l'état initial ou des forces extérieures suffit pour provoquer dans un sens ou dans l'autre un changement correspondant du système ; cette propriété essentielle de l'équilibre proprement dit permet très aisément de reconnaître l'intervention des résistances passives. Il n'y a que dans les cas où l'état du système est très voisin de la limite à laquelle ces résistances cessent d'avoir une action efficace qu'il peut y avoir doute et qu'il est nécessaire d'en faire une étude plus approfondie (1).

Pour démontrer les conditions d'équilibre énoncées précédemment, il faut montrer que, sous l'une ou l'autre de leurs deux formes équivalentes, elles sont en premier lieu suffisantes et en second lieu nécessaires.

Elles sont d'abord suffisantes. Supposons, en premier lieu, que le système soit dans un état tel que son entropie soit plus grande que dans tout autre état possédant la même énergie, il est évidemment en équilibre parce que tout changement spontané entraînerait, d'après l'hypothèse faite, une diminution d'énergie, ce qui est impossible dans un système isolé. On peut ajouter qu'un tel équilibre est stable parce qu'aucune cause infiniment petite (se rapportant soit à un changement de l'état ini-

(1) Les changements *possibles* définis ici ne diffèrent pas sensiblement de ce que l'on appelle habituellement en thermodynamique changements *réversibles*. (*Note du traducteur.*)

tial, soit à l'action d'un corps extérieur) ne peut entraîner un changement fini d'état qui serait alors accompagné d'une diminution finie d'entropie ou d'une augmentation finie d'énergie.

Soit maintenant un système ayant la plus grande entropie compatible avec son énergie, et, par suite, la plus petite énergie compatible avec son entropie, mais tel qu'il existe d'autres états du même système possédant la même entropie et la même énergie. Il est impossible qu'aucune des masses en présence se mette en mouvement, parce qu'une partie de l'énergie se trouvant alors sous forme de force vive, un état du système identique, sous tous les autres rapports, à l'état actuel mais étant au repos, aurait, pour la même entropie, une énergie moindre, ce qui est contraire à la donnée. (Ce raisonnement cependant ne peut être appliqué aux mouvements internes d'une masse dans le cas de la diffusion par exemple, parce que les quantités de mouvement de ces déplacements de sens contraire se compensent l'une l'autre.) Il ne peut pas y avoir non plus dans ces conditions d'échange de chaleur par conduction, parce qu'il en résulterait, contrairement à l'hypothèse faite, un accroissement d'entropie, la chaleur descendant toujours des corps les plus chauds aux corps les plus froids. Tout échange de chaleur par radiation est également impossible. Il est donc démontré que la condition d'équilibre énoncée est suffisante au moins en ce qui concerne le mouvement et la chaleur, mais pour démontrer qu'il en est de même en ce qui concerne les déplacements par diffusion, les changements chimiques et moléculaires qui peuvent s'accomplir sans être accompagnés ni suivis par des mouvements de masse, ni des échanges de chaleur, il faut recourir à des considérations d'un ordre plus général. Les considérations suivantes

semblent justifier la croyance que la condition d'équilibre est en tout état de cause suffisante.

Supposons, pour mettre à l'épreuve la validité de cette supposition, qu'un système puisse avoir la plus grande entropie compatible avec son énergie sans être en équilibre. Il devra alors se produire des changements dans le système, mais ils ne pourront être accompagnés d'aucun changement d'entropie, ni d'énergie et la condition première que l'entropie du système ait la valeur la plus grande compatible avec son énergie, subsistera entière.

Considérons un changement effectué dans un temps assez court pour qu'il puisse être considéré comme uniforme pendant cet intervalle de temps. Ce temps doit être choisi de façon à ce que la vitesse du changement ne soit pas infiniment petite, ce qui est toujours facile parce que la vitesse ne peut être infiniment petite que pour certaines valeurs singulières du temps. Aucun changement de l'état du système n'altérant pas la valeur de son énergie et commençant à partir de l'état supposé du système au début de la courte période de temps considéré, ne peut faire croître son entropie. Il sera alors possible, par une légère modification dans les conditions du phénomène, de faire que des changements identiques ou du moins très voisins de ceux qui sont censés se produire, entraînent nécessairement une diminution d'entropie sans variation d'énergie, ce qui rend de tels changements impossibles. Ces modifications peuvent être apportées soit dans la valeur des variables qui définissent l'état du système, soit dans celle des constantes qui définissent sa nature, soit dans la forme des fonctions qui expriment ses lois, pourvu bien entendu qu'aucune de ces modifications ne soit contraire aux principes de la thermodynamique. Par

exemple, on pourra modifier la pression ou la température, la composition des différents corps du système, ou si aucune des modifications qui peuvent être réellement effectuées ne suffit pour amener le résultat cherché, on pourra admettre des modifications dans les propriétés des diverses substances, à condition de ne pas sortir des lois générales de la matière. S'il existait alors dans le système primitivement envisagé une tendance quelconque au changement, ce serait une tendance qui pourrait être annihilée par une modification infiniment petite dans les conditions du phénomène. Cette supposition est inadmissible ; il faut donc admettre que dans tous les cas un système est en équilibre quand il a la plus grande entropie compatible avec son énergie, ou ce qui revient au même la plus petite énergie compatible avec son entropie.

Les mêmes considérations s'appliquent évidemment au cas où un système est dans un état pour lequel on a la relation $\Delta\eta \leqq 0$ dans tous les changements *possibles* infiniment petits pour lesquels $\Delta\varepsilon = 0$, même si l'entropie n'a pas la plus petite valeur qu'elle puisse prendre pour la même énergie. (Le terme *possible* a la signification précédemment définie et le symbole Δ est employé comme précédemment pour indiquer que les équations doivent être interprétées littéralement, c'est-à-dire sans négliger les infiniment petits d'ordre supérieur.)

Le seul cas dans lequel il reste à prouver que la condition d'équilibre est suffisante est celui dans lequel $d\eta \leqq 0$ dans tous les changements laissant l'énergie invariable, quoique dans quelques-uns de ces changements $\Delta\eta > 0$, c'est-à-dire lorsque la valeur de l'entropie se présente sous certains rapports avec les caractères d'un minimum. Dans ce cas, les considérations précé-

demment développées ne peuvent pas être utilisées sans quelques modifications, parce que le changement d'état peut être, au début, infiniment lent, et ce n'est qu'à l'origine du changement que la relation $d\eta \leqq 0$ s'applique. Mais les coefficients différentiels de tout ordre, pris par rapport au temps, des grandeurs qui déterminent l'état du système, sont des fonctions continues des mêmes quantités. Aucun de ces coefficients différentiels ne peut avoir une valeur différente de zéro pour l'état du système dans lequel $(d\eta)_\varepsilon \leqq 0$. Autrement il serait en général possible, comme précédemment, de modifier infiniment peu certaines conditions de manière à rendre impossible un changement semblable, ou à très peu près semblable à celui qui est censé se produire ; cette modification infiniment petite des conditions, amènerait une variation finie dans la grandeur des coefficients différentiels qui avaient précédemment des valeurs finies, ou dans quelques coefficients d'ordre inférieur, ce qui serait contraire à la continuité dont nous avons le droit d'admettre l'existence. De telles considérations semblent autoriser à considérer comme un cas d'équilibre théorique le cas qui est envisagé ici, bien que cet équilibre évidemment instable ne puisse être réalisé.

Il reste maintenant à démontrer que la condition énoncée est en tout état de cause une condition nécessaire de l'équilibre. Il en est évidemment ainsi toutes les fois que les tendances actives du système se contrebalancent de telle façon que tous les changements, excepté ceux qui sont exclus par l'énoncé de la condition d'équilibre, puissent s'effectuer d'une façon réversible (c'est-à-dire dans les deux sens opposés) en partant des états du système infiniment voisin de celui qui est envisagé.

Dans ces conditions, on peut faire abstraction du

signe de l'inégalité et écrire que la condition d'un semblable équilibre est :

$$(d\eta)_\varepsilon = 0 \quad \text{ou} \quad (d\varepsilon)_\eta = 0$$

Mais, pour prouver que la condition énoncée est dans tous les cas nécessaire, il faut établir que dans tout système ne se transformant pas spontanément quand il est isolé, les changements infiniment petits de son état, n'entraînant pas de déplacement d'aucune partie, même infiniment petite de sa matière, qui diminueraient son énergie d'une quantité qui n'est pas infiniment petite par rapport aux quantités qui déterminent l'état de ce système, sans faire varier son entropie — ou si le système a quelques-unes de ses parties isolées au point de vue thermique — sans altérer l'entropie des parties semblables, sont empêchés par des forces passives ou des résistances analogues au changement.

Puisque les variations envisagées de l'état du système sont capables de diminuer son énergie sans altérer son entropie, il faut admettre qu'il est possible, au moins théoriquement, de produire le changement en question par quelque procédé peut-être très détourné qui permette de recueillir une certaine quantité du travail (en excès sur celui dépensé pour provoquer la transformation du système). On peut donc admettre que les forces actives, les tendances du système favorisent le changement en question et que l'équilibre ne subsiste que parce que ce changement est empêché par des résistances passives.

Les considérations précédentes suffisent, semble-t-il, pour établir la validité des conditions de l'équilibre qui ont été formulées. Les conditions de stabilité peuvent facilement être déduites de celles d'équilibre. Ces principes vont maintenant être appliqués à des systèmes

composés de substances différentes pour en déduire les lois qui régissent diverses catégories de phénomènes. On utilisera dans ce but la condition d'équilibre exprimée sous sa seconde forme pour deux raisons : celle-ci permet plus facilement d'introduire la condition qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre les différentes parties du système; il est d'autre part préférable, en raison de la forme générale des équations d'équilibre, de prendre l'entropie, plutôt que l'énergie, comme une des variables qui définit l'état du système.

Conditions d'équilibre de substances différentes placées en contact dans les cas où elles ne sont soumises à l'action ni de la gravité ni de l'électricité, ni de forces de torsions, ni de tensions capillaires.

Pour arriver le plus directement possible aux lois essentielles et les plus caractéristiques de l'équilibre chimique, on commencera par examiner un des cas les plus simples, l'équilibre des diverses substances enfermées dans une enveloppe rigide et immobile, non-conductrice de la chaleur, qui soit en plus rigoureusement imperméable et inaltérable aux substances qu'elle renferme. Supposons, en outre, l'absence des complications qui résulteraient de l'action de la gravité et des influences électriques ainsi que l'égalité de pression dans toutes les directions. Pour simplifier encore le problème, on supposera que les variations d'entropie et d'énergie qui dépendent des surfaces de séparation des masses distinctes, sont assez petites pour pouvoir être négligées par rapport aux variations semblables qui dépendent de la grandeur même de ces masses; c'est-à-dire que l'on fera abstraction des phénomènes capillaires.

Il faut remarquer que l'intervention d'une enveloppe rigide et non-conductrice ne diminue en rien la généralité du problème ; car si une certaine quantité de matière est en équilibre, il en sera nécessairement encore de même si l'on vient à enfermer tout ou partie dans une enceinte. Les conditions d'équilibre d'un système isolé ainsi par une enceinte doivent donc être satisfaites dans tous les cas possibles d'équilibre. Quant aux autres suppositions relatives à l'élimination de certaines conditions, on en fera ultérieurement l'objet d'un examen spécial.

I. *Conditions relatives à l'équilibre des parties homogènes existant initialement dans le système.*

Soit d'abord l'énergie d'un système homogène; quelles seront les variations de cette énergie pour des variations quelconques de la composition et de l'état de ce système. (Par *homogène* on entend que le système considéré est uniforme dans toute son étendue aussi bien au point de vue de sa composition chimique que de son état physique.) Si la quantité et la nature de la matière composant ce système restent invariables, son énergie ε est une fonction de son entropie η et de son volume v. Les différentielles de ces grandeurs sont liées par la relation connue

$$d\varepsilon = td\eta - pdv \qquad (11)$$

t étant la température absolue de la masse, p étant sa pression.

Avec ces notations, $td\eta$ représente la chaleur reçue et pdv le travail accompli par le système pendant sa transformation. Si maintenant on considère les différents constituants du système comme des variables et que l'on

désigne par m_1, m_2 ... m_n les quantités des diverses substances S_1, S_2 ... S_n dont le système est composé, l'énergie ε sera évidemment [1] une fonction de η, v, m_1, m_2 ... m_n et l'on aura pour l'expression complète de la différentielle

$$d\varepsilon = td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \ldots + \mu_n dm_n \qquad (12)$$

μ_1, μ_2 ... μ_n désignant les coefficients différentiels de ε par rapport à m_1, m_2 ... m_n.

Les substances S_1, S_2 ... S_n qui servent à exprimer la composition de la masse homogène considérée doivent être de telle nature que les différentielles dm_1, dm_2, dm_n soient indépendantes et soient capables d'exprimer toutes les variations de composition de la masse homogène, y compris celles qui résulteraient de l'introduction de corps qui n'existaient pas primitivement dans la masse homogène. Il est nécessaire d'introduire dans l'équation des termes relatifs à ces nouvelles substances, lorsque ces substances ou quelques-uns de leurs composés existent en dehors de la masse homogène dans quelque autre partie du système total envisagé.

Une fois ces conditions remplies le choix des corps pris comme constituants de la masse homogène peut être fait arbitrairement et indépendamment de toute hypothèse sur la constitution de cette masse. Le nombre des composants sera tantôt plus grand, tantôt plus petit que celui des éléments chimiques en présence. Par exemple, dans l'équilibre d'un système renfermant de l'eau, avec de l'hydrogène et de l'oxygène libres, il faut

---

(1) C'est là en réalité une hypothèse qui revient à attribuer à chaque corps une force chimique définie, comme il possède un poids défini. Cette hypothèse très rationnelle doit être considérée comme un postulatum analogue à ceux qui servent de base à la mécanique rationnelle.

(*Note du traducteur.*)

considérer dans la partie gazeuse trois constituants distincts. Mais dans l'équilibre entre l'acide sulfurique dilué et la vapeur qu'il émet, il n'y a à envisager dans la partie liquide que deux constituants différents (l'acide sulfurique, soit anhydre, soit à un degré déterminé de concentration et l'eau en excès). Si pourtant on a affaire à de l'acide sulfurique au maximum de concentration en rapport avec des substances qui seront peut-être capables de lui céder de l'eau, la condition d'indépendance des différentielles exige que l'on considère l'acide au maximum de concentration comme l'un des constituants. La quantité de ce constituant sera susceptible d'augmentation et de diminution, tandis que la quantité de l'autre constituant pourra augmenter mais non diminuer au-dessous de zéro.

En somme, on appelera une substance S_a un *constituant actuel* d'une masse homogène, lorsque la quantité m_a de cette substance contenue dans ladite masse peut soit augmenter, soit diminuer (bien que les autres substances constituantes aient pu être choisies de façon à ce que $m_a = o$) et on appellera une substance S_b un *constituant possible* si elle peut être ajoutée à la masse homogène sans pouvoir lui être enlevée. Dans ce cas encore, comme le montre l'exemple donné plus haut, on peut choisir les substances constituantes de telle sorte que $m_b = o$.

Les unités employées pour mesurer les substances constituantes peuvent être choisies arbitrairement. Pour fixer les idées, en vue d'une discussion générale, on peut convenir que toutes ces substances seront mesurées en poids, bien que dans certains cas il soit préférable de prendre les équivalents chimiques comme unité de mesure des constituants.

On doit remarquer qu'il n'est pas nécessaire pour la

GAUTHIER-VILLARS & Cie
Imprimeurs-Éditeurs
55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6e)
Tél. : LITTRÉ 50-14 et 50-15. R. C. Seine 225220.

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus. (Chèques postaux : Paris 29323.)

LEÇONS
SUR LA
CHIMIE GÉNÉRALE
PAR
René DUBRISAY
Ingénieur en chef des Manufactures de l'État,
Répétiteur à l'École Polytechnique,
Professeur à l'École nationale des Ponts et Chaussées.

Un volume in-8 raisin (25×16) de 246 pages, avec figures ; 1928. 45 fr.

Notice.

Comme l'auteur l'indique dans sa Préface, il ne s'agit pas ici d'un Traité de Chimie physique. M. René Dubrisay a réuni dans ce volume un certain nombre des leçons qu'il professe soit à l'Ecole des Ponts et Chaussées, soit à l'Ecole d'application des Manufactures de l'Etat. Ces leçons comportent, sous une forme condensée, l'exposé des doctrines de la Chimie générale au double point de vue de l'atomistique et de la thermodynamique.

La division adoptée est la suivante :

Ire Partie : *Notions d'Atomistique*;
IIe Partie : *Mécanique chimique et applications ;*
IIIe Partie : *Notions d'Electro-Chimie;*
IVe Partie : *Actions de surface. Colloïdes.*

Malgré sa concision, l'ouvrage contient sur ces diverses questions des développements suffisants pour les étudiants et la plupart des chimistes; pour d'autres, il constituera une préparation utile à des études plus poussées.

Une part relativement importante a été faite à des questions qui d'ordinaire sont seulement effleurées dans la plupart des ouvrages didactiques et que l'on ne peut guère étudier que dans les mémoires originaux ou dans des Traités complets. Nous citerons en particulier tout ce qui est relatif aux spectrogrammes de rayons X, aux résistances passives et à la catalyse, aux actions superficielles, etc.

Un autre caractère de ces leçons réside dans le choix des exemples cités à propos de l'application des principes généraux. Ces exemples se rapportent pour la plupart à des questions intéressant l'art de l'ingénieur : le titre de certains chapitres est à ce point de vue suffisamment démonstratif (*Théorie de la combustion*, — *Constitution des alliages*, — *Réactions du haut fourneau*, — *Siccation des huiles*, — *Prise du plâtre et des ciments, etc.*). La lecture de l'ouvrage de M. Dubrisay peut donc être recommandée à tous ceux qui, sans être chimistes, sont appelés à connaître et à appliquer les principes essentiels de la Chimie.

Table des Matières.

AVERTISSEMENT. — INTRODUCTION. Phénomènes chimiques. Corps définis. Homogénéité des corps définis. Corps simples et composés. Eléments.

PREMIÈRE PARTIE. — **Notions d'atomistique.** — CHAPITRE I : *Rapport des lois pondérales de la Chimie. Théorie atomique.* — Loi de conservation de la masse. Loi de Proust ou des proportions définies. Mélanges et combinaisons. Mélanges homogènes. Solutions. Loi de Dalton. Hypothèse atomique. Hypothèse d'Avogadro. Loi de Gay-Lussac. Retour sur quelques définitions. Notation atomique. Justifications de l'hypothèse atomique. Justifications qualitatives de l'hypothèse atomique. Propriétés atomiques. — CHAP. II : *Structure des combinaisons organiques.* — Nature des composés organiques. Définition des composés organiques. Formule d'un corps organique. Isomérie. Formules de structure. Chaînes hydrocarbonées. Fonctions chimiques. Formules dans l'espace. Carbone asymétrique. Justification physico-chimique des formules de structure. — CHAP. III : *Idées modernes sur la constitution de la matière.* — Décharge dans les gaz raréfiés. Rayons cathodiques. Rayons positifs. Phénomènes de radioactivité. Rayons X. Hypothèses relatives à la structure de l'atome. — CHAP. IV : *Classification de Mendéleef. Nombre atomique. Isotopes.* — Système périodique. Introduction des éléments nouveaux dans le système périodique. Interprétation de la périodicité des propriétés. Isotopes. Justification de la notion d'isotopes.

DEUXIÈME PARTIE. — **Notions de mécanique chimique.** — CHAPITRE I : *Principe de l'équivalence. Thermochimie. Applications.* — Enoncé et expression du premier principe. Conséquences des équations précédentes. Applications du principe de l'équivalence aux phénomènes chimiques. Mesure des chaleurs de réaction. Chaleurs de combustion. Correction relative à la non-condensation de l'eau. Pouvoir calorifique. Calcul des températures de combustion. Perte par les gaz des fumées. Récupération de la chaleur. — CHAP. II : *Principe de Carnot.* — Généralités Postulat de Carnot. Expression analytique. Principe du travail maximum. Action de la température et de la pression sur l'évolution des systèmes chimiques. Energie libre. Potentiel thermodynamique. Possibilité d'une transformation. Problème général de l'évolution des systèmes chimiques. Destruction des résistances passives. Actions catalytiques. Combinaisons organiques. Catalyse négative. Complexité des phénomènes chimiques. Rendement des réactions. — CHAP. III : *Notions de cinétique chimique.* — Vitesse de réaction. Influence de la température sur

la vitesse de réaction. Action des catalyseurs sur la vitesse de réaction. Vitesse de réaction en milieu homogène. Variation de la constante K avec la température. Phénomènes d'oxydation. Oxydations catalysées. Siccation des huiles. Antioxygènes. — CHAP. IV : *Equilibre chimique.* — Définitions. Equilibres labiles. Propriétés analytiques du potentiel thermodynamique. Potentiel thermodynamique d'un système hétérogène. Equation fondamentale de l'équilibre chimique. Equation générale de l'équilibre chimique à température constante dans le cas de gaz parfaits. Réaction entre gaz parfaits et corps solides ou liquides. Equation générale de l'équilibre chimique (concentrations, température et pression variables). Cas des gaz parfaits. Lois de déplacement de l'équilibre. Résistances passives et catalyse dans les réactions d'équilibre. Règle des phases. — CHAP. V : *Applications de la mécanique chimique.* — I. *Fusion et solidification.* Etat vitreux. Dévitrification. Notions sur les verres. II. *Phénomènes d'allotropie.* Allotropie de l'iodure mercurique. Iodure d'argent. Allotropie de l'étain. Allotropie du fer. III. *Diagramme de solidification d'un mélange binaire.* IV. *Alliages métalliques.* Isolement chimique. Métallographie. Analyse physico-chimique. Transformation dans le solide. Solidification des mélanges ternaires. Diagramme triangulaire. Importance technique des alliages. — CHAP. VI : *Applications de la mécanique chimique (suite).* — *Métallurgie du fer.* Système fer-carbone. Classification des produits sidérurgiques. Métallurgie du fer. Réactions du haut fourneau. Affinage de la fonte. — CHAP. VII : *Applications de la mécanique chimique (suite).* — *Etude des solutions.* Définition des solutions. Diagramme de solubilité d'un corps solide. Potentiel thermodynamique des solutions. Equation de Le Chatelier. Phénomènes osmotiques. Pression osmotique. Relations entre les phénomènes cryoscopiques, tonométriques et osmotiques. Hypothèse cinétique sur la constitution des solutions. Règle de Guldberg et Waag dans les solutions. Solutions d'électrolytes. Hypothèse d'Arrhénius. Influence de la dilution sur le taux d'ionisation. Justifications de la théorie d'Arrhénius. Règle de Guldberg et Waag appliquée aux réactions entre électrolytes. Ions complexes. Classification de Werner. — CHAP. VIII : *Vaporisation. Dissociation des systèmes hétérogènes.* — Vaporisation d'un liquide. Vaporisation d'un mélange de deux liquides. Préparation de l'alcool absolu. Dissociation des systèmes hétérogènes. Perturbations observées dans les équilibres hétérogènes.

TROISIÈME PARTIE. — **Notions d'électrochimie.** — Généralités. Lois de Faraday. Interprétation des lois de l'électrolyse du point de vue de la théorie des ions. Conductivité des électrolytes. Mesure des conductivités des électrolytes. Mesure de coefficient d'ionisation par les méthodes de conductibilité. Loi de Kohlrausch. Tensions de décomposition. Analyse électrolytique. Electrométallurgie. Rendement d'une opération électrochimique. Complexité des phénomènes électrochimiques. Théorie de Nernst. Application à la pile de Daniell. Interprétation des phénomènes de déplacement mutuel. Piles de concentration. Acidité et basicité des solutions aqueuses. Mesure électrométrique de l'exposant d'hydrogène. Indicateurs colorés. Titrimétrie des acides et des bases.

QUATRIÈME PARTIE. — **Actions de surface.** — CHAPITRE I : *Phénomènes superficiels. Adsorption.* — Energie superficielle. Tensions de vapeur des gouttes en fonction du rayon. Solubilité d'un liquide dans un autre en fonction du rayon. Phénomènes d'adsorption. Vérification de l'équation d'adsorption. Généralisation. Elimination par lavage des substances adsorbées. Influence de la température. Importance des phénomènes d'adsorption. — CHAP. II : *Etat colloïdal.* — Propriétés générales de l'état colloïdal. Modes de préparation des colloïdes. Passage des colloïdes à l'état solide. Structure des gelées. Stabilité des sols. Phénomènes d'adsorption dans les colloïdes. — CHAP. III : *Argiles et produits céramiques.* — Généralités. Kaolinite. Kaolins. Argiles. Action de l'eau sur les argiles. Pâtes d'argile. Plasticité. Produits céramiques. — CHAP. IV : *Les liants hydrauliques.* — Généralités. Le plâtre. Déshydratation du gypse. Solubilité des divers hydrates. Théorie de la prise du plâtre. Ciments et chaux hydrauliques. Destruction des mortiers de ciment.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et Cie

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6e)

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris. Frais de port en sus. (Chèques postaux : 29323.)

BARY (Paul), Ingénieur-Conseil. — **Où en est la Chimie colloïdale.** (*Collection des Mises au point.*) Un vol. in-8 écu (20-13) de 323 pages, avec 73 figures ; 1927..... 25 fr.

CHAUVENET (Ed.), Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, Directeur du Laboratoire de Chimie industrielle. — **Leçons élémentaires de Chimie-Physique**, à l'usage des étudiants en Chimie générale et en Chimie industrielle. Un volume in-8 (25-16) de 300 pages, avec 119 figures ; 1925..... 50 fr.

DELACRE (Maurice), Professeur à l'Université de Gand. — **Histoire de la Chimie.** Un vol. in-8 carré (225-140) de XVI-632 pages, avec 14 figures dans le texte ; 1920..... 50 fr.
Édition sur papier Hollande..... 70 fr.

DUCLAUX (J.), Chef de laboratoire à l'Institut Pasteur. — **Les Colloïdes.** (*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences.*) 3e édition, mise à jour et augmentée. (*Actualités scientifiques*). Un volume in-8 avec figures dans le texte ; 1925..... 20 fr.

HOCART (R.), Ingénieur E.P.C.I., Licencié ès sciences physiques. — **Problèmes et calculs de Chimie générale.** *Recueil destiné aux Élèves des grandes Écoles et aux Étudiants en Chimie.* Préface de H. COPAUX, Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielle de la Ville de Paris. Un volume in-8 carré (23-14) de X-182 pages ; 1928..... 30 fr.

KIRMANN. — **La Chimie d'hier et d'aujourd'hui.** (*Encyclopédie Gauthier-Villars*, publiée sous la direction de M. MAGUÉ.) Un volume in-8 (14-21) de 148 pages ; 1928.
Broché..... 15 fr. | Relié..... 20 fr.

LENOBLE (Emile), Professeur de Chimie organique à la Faculté libre des Sciences de Lille. — **Chimie générale. Les Synthèses totales en Chimie organique.** Avec une Préface de C. MATIGNON, Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France. Un volume in-4 carré en autographie (28-23) ; 1928..... 50 fr.

OSTWALD (Wo), Professeur à l'Université de Leipzig. — **Manipulations de Chimie colloïdale**, en collaboration avec P. WOLSKI et A. KULM. Traduit de la 4e édition allemande avec la permission de l'auteur, par Edmond VELLINGER, Professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Un volume in-8° carré (23-14) de 202 pages avec 21 figures ; 1924. 15 fr.

TIMMERMANS (Jean), Professeur de Chimie-Physique à l'Université de Bruxelles. — **La Notion d'Espèce en Chimie.** Un volume in-8 carré (23-14) de 134 pages, avec 15 figures dans le texte..... 10 fr.

85458 — Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS et Cie, 55, quai des Grands-Augustins.

validité de l'équation (12) que les changements de nature et d'état de la masse à laquelle se rapporte l'équation soient de nature à ne pas altérer son homogénéité, pourvu qu'en tous les points de la masse, ces changements soient infiniment petits. Si, en effet, cette dernière condition est remplie, une équation semblable à (12) est certainement exacte pour chaque parcelle infiniment petite de la masse initialement homogène. En appelant D_2, $D\eta$, etc., l'énergie, l'entropie, etc., de chaque parcelle infiniment petite.

$$dD\varepsilon = tdD\eta - pdDv + \mu_1 dDm_1 \ldots + \mu_n dDm_n \qquad (13)$$

D'où l'on tire l'équation (12) par une intégration étendue à toutes les parties de la masse.

Soit maintenant le système total divisé en différentes parties dont chacune d'elles soit homogène ; étudions les variations d'énergie du système résultant du changement de composition et d'état des différentes parties quand elles restent chacune approximativement homogènes et qu'elles occupent ensemble la totalité du volume de leur enveloppe rigide et imperméable. Prenons d'abord le cas où les substances constituantes sont les mêmes pour chacune des parties homogènes du système, S_1, S_2, S_n sont les constituants actuels de chacune de ces parties. En distinguant par des accents les lettres se rapportant à chacune des parties du système, la variation totale d'énergie aura pour expression $d\varepsilon' + d\varepsilon''$, etc. La condition générale d'équilibre exige que

$$d\varepsilon' + d\varepsilon'' + \ldots \geqq 0 \qquad (14)$$

dans tous les changements compatibles avec les *équations de condition*. Ces équations doivent exprimer que dans le système total il ne se produit de variation ni d'entropie,

ni de volume, ni de la quantité totale de chacune des substances S_1, S_2 ... S_n. On admettra qu'il n'y a pas d'autre équation de condition. L'équation définissant l'équilibre sera donc :

$$\begin{aligned} & t'd\eta' - p'dv' + \mu'_1 dm'_1 + \ldots + \mu'_n dm'_n \\ & + t''d\eta'' - p''dv'' + \ldots \ldots \ldots + \mu''_n dm''_n \\ & + \text{etc.} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \geqq 0 \end{aligned} \tag{15}$$

Pour tous les changements compatibles avec les équations de conditions :

$$d\eta' + d\eta'' \ldots + \ldots = 0 \tag{16}$$

$$dv' + dv'' + \ldots \ldots = 0 \tag{17}$$

$$\left.\begin{aligned} dm'_1 + dm''_1 + \ldots \ldots = 0 \\ dm''_n + dm''_n + \ldots \ldots = 0 \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Pour cela, il est évidemment nécessaire et suffisant que

$$t = t' = t'' \ldots \ldots \text{etc.} \tag{19}$$

$$p = p' = p'' \ldots \ldots \text{etc.} \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu'_1 = \mu''_1 = \ldots \ldots \ldots \text{etc.} \\ \mu'_n = \mu''_n = \ldots \ldots \ldots \text{etc.} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Les équations (19) et (20) expriment la condition de l'équilibre thermique et mécanique, c'est-à-dire que la température et la pression doivent être uniformes dans tout le système. Les équations (21) sont les équations caractéristiques de l'équilibre chimique. En appelant μ_x, tel qu'il est défini par l'équation (12), le potentiel de la substance S_x dans la masse homogène envisagée, ces conditions peuvent s'exprimer en disant que :

Le potentiel de chaque composant doit être constant dans toute l'étendue du système.

On se rappellera qu'il n'est censé exister aucun obstacle au libre déplacement, à la libre combinaison des substances en présence et que chacune d'elles est répandue dans toutes les parties du système.

L'état du système sera complètement déterminé (en laissant de côté la forme et la situation relative des diverses masses homogènes) quand seront déterminées les grandeurs dont les différentielles figurent dans l'équation (15). Le nombre de ces grandeurs, de ces variables indépendantes est évidemment $(n + 2)\gamma$, γ indiquant le nombre total de masses homogènes qui existent dans l'ensemble du système. Toutes les quantités qui figurent dans les équations (19), (20), (21) sont des fonctions de ces variables, et peuvent être considérées comme des fonctions connues, si l'énergie de chaque partie du système est connue en fonction de son entropie, de son volume et de la quantité de chacun de ses composants [Voir l'équation (12)]. Par suite, les équations (19), (20), (21) peuvent être regardées comme $(\gamma - 1)(n + 2)$, équations entre les variables indépendantes. Le volume total du système et la quantité totale des diverses substances qui sont connues fournissent $n + 1$ équations supplémentaires. Si l'on connaît en outre l'énergie ou l'entropie totale du système, on aura autant d'équations que de variables indépendantes.

Dans le cas où certaines des substances $S_1, S_2 \ldots S_n$ sont seulement des constituants *possibles* de quelques-unes des parties du système, la variation dm de la quantité de ces substances ne peut pas avoir une valeur négative. Dans ce cas, la condition générale d'équilibre (15) n'exige pas que les potentiels de ces substances dans les parties en question soient égaux aux potentiels des mêmes substances dans les parties du système dont elles sont des composants actuels; il suffit qu'ils ne

soient pas moindres. Dans ce, cas on écrira au lieu de (21)

$$\mu_1 = M_1$$

pour toutes les parties dont S_1 est un composant actuel

$$\mu_1 \geqq M_1$$

pour toutes les parties dont S_1 est un composant *possible* mais non actuel
de même

$$\mu_2 = M_2$$

pour toutes les parties dont S_2 est un composant actuel

$$\mu_2 \geqq M_2$$

pour toutes les ..., etc.

M_1, M_2 indiquant des constantes dont la valeur est seulement déterminée par ces équations.

Si l'on suppose maintenant que les composants (actuels ou possibles) des différentes parties homogènes du système ne soient pas les mêmes, le résultat aura encore un caractère semblable au précédent, pourvu que tous les constituants différents soient réellement indépendants (c'est-à-dire qu'aucun d'eux ne puisse être obtenu aux dépens de quelque autre) de telle sorte que la quantité totale de chaque constituant soit invariable. La condition générale d'équilibre (15) et les équations de condition (16), (17), (18) n'exigeront aucune autre modification que celle résultant de l'absence, tant comme composant actuel que comme composant possible, de telle ou telle substance S_1, S_2 ... dans une partie ou l'autre du système ; on n'aura qu'à supprimer les termes relatifs à ces substances, soit μdm dans la première équation et dm dans les dernières. Cela n'entraîne aucun changement dans la forme des conditions d'équilibre exprimées par

les relations (19), (20), (22); Mais le nombre de chacune des conditions (22) est moindre que si toutes les substances étaient constituantes de chaque partie du système. Toutes les fois donc que les différentes parties homogènes d'un système pourront être regardées comme composées d'un ensemble de substances ou de quelques-unes d'entre elles dont aucune ne peut dériver d'une autre, la condition qui (avec l'égalité de pression et de température) est nécessaire pour l'équilibre des différentes parties du système peut s'énoncer comme suit :

Le potentiel de chaque substance composante doit avoir une valeur constante dans toutes les parties du système dont elle est un constituant actuel, et une valeur égale ou supérieure à celle-là dans toutes les parties dont elle est un constituant possible.

Le nombre des équations fournies par ces conditions après élimination de M_1, M_2, ... sera inférieur à $(n + 2)(\gamma - 1)$ d'autant d'unités que le nombre des termes (15) dans lesquels dm est nul ou incapable de prendre une valeur négative. Le nombre des variables à déterminer se trouve diminué de la même quantité, ou, si l'on préfère, on peut écrire une équation $m = 0$ pour chacun de ces termes. Mais quand cette substance est un composant possible de la partie considérée, il y a une condition exprimée par une inégalité à envisager, pour savoir si la supposition, que cette substance n'est pas un composant actuel, est compatible avec l'équilibre.

Soit maintenant le cas où les substances S_1, S_2, S_3... ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, c'est-à-dire que quelques-unes d'entres elles peuvent être produites aux dépens des autres. Prenons d'abord un cas très simple : S_3 est composé de S_1 et S_2, combinés dans le rapport de

a à b; S_1 et S_2 existant comme constituants actuels de quelque partie du système et S_3 dans d'autres parties qui ne contiennent pas S_1 et S_2 comme constituants susceptibles de varier indépendamment l'un de l'autre. La condition générale d'équilibre conservera la forme (15) avec certains termes μdm en moins. On pourra l'écrire plus rapidement.

$$\Sigma(td\eta) - \Sigma(pdv) + \Sigma(\mu_1 dm_1) + \Sigma \ldots + \Sigma(\mu_n dm_n) \geqq 0 \qquad (23)$$

Le signe Σ désignant une somme relative avec diverses parties du système. Mais au lieu des trois équations de condition

$$\Sigma dm_1 = 0 \qquad \Sigma dm_2 = 0 \qquad \Sigma dm_3 = 0 \qquad (24)$$

il y en aura seulement deux

$$\left.\begin{aligned} \Sigma dm_1 + \frac{a}{a+b}\Sigma dm_3 = 0 \\ \Sigma dm_2 + \frac{b}{a+b}\Sigma dm_3 = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Les autres équations de condition :

$$\Sigma d\eta = 0 \qquad \Sigma dv = 0 \qquad \Sigma dm_4 = 0 \quad \text{etc.} \qquad (26)$$

restent identiques. Or, toutes les valeurs des différentielles qui satisfont les équations (24) devront également satisfaire les équations (25); il est donc évident que toutes les conditions particulières précédemment établies (19), (20), (22) sont encore nécessaires dans ce cas-ci. Quand il en est ainsi, la condition générale (23) se réduit à

$$M_1\Sigma dm_1 + M_2\Sigma dm_2 + M_3\Sigma dm_3 \geqq 0 \qquad (27)$$

Car, bien que μ_1, par exemple, puisse être plus grand que M_1, il ne peut en tout cas en être ainsi que lorsque

dm_1 est incapable de prendre une valeur négative. Si donc (27) est satisfait, (23) le sera aussi; et si (23) est satisfait (27) le sera aussi longtemps que la variation de toute substance qui n'est pas un composant actuel de telle partie du système conserve une valeur nulle. Mais comme cette limitation est sans influence sur l'étendue des valeurs Σdm_1, Σdm_2, Σdm_3, on peut en faire abstraction. Les conditions (23) et (27) sont donc absolument équivalentes quand (19), (20), (22) sont satisfaits. On peut maintenant, en se servant des équations de condition (25), éliminer Σdm_1, Σdm_2, de (27), qui devient :

$$-aM_1\Sigma dm_3 - bM_2\Sigma dm_3 + (a+b)M_3\Sigma dm_3 \geqq 0 \quad (28)$$

c'est-à-dire puisque la valeur de Σdm_3 peut être soit positive, soit négative :

$$aM_1 + bM_2 - (a+b)M_3 = 0 \qquad (29)$$

qui est une condition supplémentaire d'équilibre nécessaire dans le cas considéré.

Les relations entre les substances composantes peuvent être moins simples que dans ce cas, mais elles n'interviennent que dans les équations de condition qui sont toujours faciles à établir et permettent d'éliminer de l'équation générale d'équilibre autant de différentielles qu'il y a d'équations de condition, après quoi on égalera à zéro les coefficients des différentielles restantes, sauf de celles qui ne peuvent prendre de valeurs négatives; les coefficients de ces dernières doivent être ou nuls ou plus grands que zéro. Il est facile de faire ces calculs dans chaque cas particulier, mais il peut être intéressant de se rendre compte de la forme générale des équations auxquelles on arrive.

Supposons que les différentes parties homogènes du système aient en tout n constituants S_1, S_2. . . S_n; qu'il

n'y ait aucun obstacle à leur libre mouvement, ni à leur libre combinaison ; mais limitons la généralité du problème en supposant que chacun des constituants est un constituant actuel de quelque partie du système [1]. Si quelques constituants peuvent être produits aux dépens de certains autres, il existera entre eux des relations exprimées par des équations de la forme

$$\alpha S_a + \beta S_b \ldots = \varkappa S_k + \lambda S_l \ldots \qquad (30)$$

dans lesquelles S_a, S_b représentent l'unité de quantité de certaine des substances S_a, S_b, ... et α, β, ... le nombre de ces unités. Ce ne sont pas, il faut le remarquer, des équations entre quantités abstraites ; le signe $=$ exprime à la fois une équivalence qualitative et quantative. Soit r le nombre des équations distinctes de cette espèce, on peut facilement en déduire les équations de conditions relatives aux substances composantes, mais il n'est pas besoin de les considérer isolément. Il est évident qu'elles seront satisfaites par toutes valeurs des différentielles qui satisfont l'équation (18); par suite, les conditions particulières d'équilibre (19), (20), (22) seront nécessaires encore dans ce cas, et si elles sont satisfaites l'équation générale d'équilibre (15) ou (23) se réduira à

$$M_1 \Sigma dm_1 + M_2 \Sigma dm_2 \ldots + M_n \Sigma dm_n \geqq 0 \qquad (31)$$

Cela résulte des mêmes considérations qui ont été développées au sujet des équations (23) et (27). Il est évidemment possible de donner à Σdm_a, Σdm_b des valeurs proportionnelles à α, β ... dans l'équation (30) et de

(1) Quand on arrivera à traiter des conditions d'équilibre relatives à la formation de composés n'existant pas au préalable dans le système, il faudra reprendre à nouveau tout le problème de l'équilibre chimique des systèmes enfermés dans une enveloppe non-conductrice et on donnera une démonstration générale exempte de cette limitation.

prendre les mêmes valeurs en signe contraire, en prenant pour tous les autres termes $\Sigma dm = o$. Il vient alors

$$\alpha M_a + \beta M_b + \ldots - \varkappa M_k + \ldots = 0 \qquad (32)$$

ou

$$\alpha M_a + \beta M_b + \ldots = \varkappa M_k + \ldots \qquad (33)$$

On remarquera que cette équation a la même forme et les mêmes coefficients que l'équation (30), M prenant dans chaque terme la place de S. Il est évident qu'il existe une semblable condition d'équilibre pour chacune des r équations dont (30) est un exemple et qu'elles peuvent être obtenues par la substitution de M à S dans ces équations. Lorsque ces conditions sont satisfaites, (31) sera satisfaite pour toutes les valeurs possibles de Σdm_1, Σdm_2, ... Car aucune valeur de ces quantités n'est possible à moins que l'équation

$$(\Sigma dm_1) S_1 + (\Sigma dm_2) S_2) \ldots + (\Sigma dm_n) S_n = 0 \qquad (34)$$

après substitution de ces valeurs, puisse se déduire des r équations (30) par les procédés de résolution des équations linéaires. Par suite en raison de la correspondance entre (31) et (34), et entre les r équations (33) et les r équations (30), les conditions obtenues en donnant toutes les valeurs possibles aux différentielles dans (31), peuvent aussi être déduites des r équations semblables à (33). C'est-à-dire que la condition (31) est satisfaite si les r équations (33) sont satisfaites. Donc les r équations semblables à (33) sont avec (19) (20) (22) équivalentes à la condition générale (15) ou (23).

Pour déterminer l'état d'une masse donnée en équilibre, ayant un volume et une énergie ou une entropie données, la condition d'équilibre fournit une équation supplémentaire pour chacune des r relations indépen-

dantes entre n substances composantes. Mais les équations qui expriment notre connaissance de l'état de la matière dans le système considéré seront diminuées d'un nombre correspondant, se réduisant à $n - r$, de même que les équations de conditions relatives aux quantités de ces substances composantes, équations qui peuvent être déduites des précédentes par différentiation.

II. *Conditions relatives à la formation de masses n'existant pas au préalable dans le système.*

Les variations envisagées jusqu'ici n'embrassent pas tous les changements d'état infiniment petits possibles du système donné, de telle sorte que les conditions particulières précédemment formulées quoique toujours nécessaires pour l'équilibre (s'il n'y a pas d'autres équations de conditions que celles qui ont été admises) ne sont pas toujours suffisantes. Car à côté des changements infiniment petits des différentes parties des masses données, il peut se former des masses infiniment petites entièrement différentes de celles qui existent initialement. Les parties du système total qui ne peuvent pas être considérées comme appartenant à des masses existant initialement et ayant seulement subi des changements infiniment petits d'état et de combinaison seront appelées *nouvelles parties*. Celles-ci seront nécessairement infiniment petites. Comme il est plus convenable de considérer le vide comme la limite d'une raréfaction extrême que de traiter à part la formation d'espaces vides dans le système donné, l'expression *nouvelles parties* sera étendue à la formation des espaces vides qui n'existaient pas initialement. On emploiera les symboles $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm, ..., Dm_n pour exprimer les

grandeurs infiniment petites du volume, de l'énergie, de l'entropie et des constituants d'une de ces nouvelles parties. Les substances composantes, S_1, S_2, ..., S_n comprendront non seulement les composants actuels ou possibles des parties initialement existantes du système donné, mais aussi ceux des parties nouvelles qu'il y aurait lieu de considérer. Le symbole d sera comme précédemment employé pour désigner les changements infiniment petits des grandeurs relatives aux parties du système qui éprouvent des changements infiniment petits d'état et de composition, ces parties pour les distinguer seront appelées *parties originelles*, comprenant sous cette dénomination les parties vides qui existeraient initialement dans l'enveloppe enfermant le système. Étant donné que l'on peut diviser arbitrairement le système en autant de parties que l'on veut et que non seulement les limites initiales de ces parties, mais aussi leurs changements pendant les transformations du système sont arbitraires, on pourra convenir que les parties dites originelles sont initialement homogènes, restent telles dans les transformations du système et que, à l'origine, elles composaient ensemble la totalité du système.

La valeur la plus générale de l'énergie de tout le système est évidemment

$$\Sigma d\varepsilon + \Sigma D\varepsilon \qquad (35)$$

La première somme se rapportant aux parties originelles et la seconde aux parties nouvelles. Dans toute la discussion de ce problème, les lettres d et D suivant le signe Σ indiqueront suffisamment si ces sommes se rapportent à des parties nouvelles ou anciennes. La condition générale d'équilibre sera donc

$$\Sigma d\varepsilon + \Sigma D\varepsilon \geqq 0 \qquad (36)$$

ou en substituant la valeur de $d\varepsilon$ tirée de l'équation (12)

$$\Sigma D\varepsilon + \Sigma(td\eta) - \Sigma(pdv) + \Sigma(\mu_1 dm_1) \ldots + \Sigma(\mu_n dm_n) \geqq 0 \quad (37)$$

Si quelques-unes des substances S_1, S_2 peuvent être formées aux dépens d'autres, on admettra, comme précédemment (page 20), qu'il existe des relations entre les unités S_1, S_2 ... de ces diverses substances, telles que

$$\left.\begin{array}{l} a_1S_1 + a_2S_2 \ldots + a_nS_n = 0 \\ b_1S_1 + b_2S_2 \ldots \ldots \ldots \quad = 0 \\ \text{etc.} \end{array}\right\} r \text{ équations} \quad (38)$$

Les équations de condition seront (s'il n'y a aucun obstacle au libre déplacement ni à la libre réaction des constituants)

$$\Sigma d\eta + \Sigma D\eta = 0 \quad (39)$$
$$\Sigma dv + \Sigma Dv = 0 \quad (40)$$

et $n - r$ équations de la forme

$$\left.\begin{array}{l} h_1(\Sigma dm_1 + \Sigma Dm_1) + h_2(\Sigma dm_2 + \ldots) \ldots = 0 \\ i_1(\Sigma dm_1 + \Sigma Dm_1) + i_2(\ldots \ldots \ldots \ldots) \ldots = 0 \\ \text{etc.} \end{array}\right\} \quad (41)^{(1)}$$

Employant maintenant la méthode des multiplicateurs de Lagrange[2], on retranchera

$$T(\Sigma d\eta + \Sigma Dn) - P(\Sigma dv + \Sigma Dv)$$

---

(1) En comparant les relations entre les coefficients dans les équations (41) et (38) on se rendra facilement compte que les coefficients d'une quelconque des équations (41) satisferont à toutes les équations (38) si on les substitue à S_1, S_2 ... . C'est là la seule condition à laquelle ces coefficients doivent satisfaire, sauf cependant que les $n - r$ groupes de coefficients doivent être indépendants, c'est-à-dire tels qu'ils forment des équations indépendantes ; enfin, la relation entre les coefficients des deux groupes d'équation est réciproque.

(2) En raison du signe $\geqq$ dans l'équation (37) et de ce fait que certaines différentielles ne peuvent prendre de valeurs négatives, la marche du raisonnement sera plus complètement développée que cela n'aurait été autrement nécessaire.

du premier membre de l'équation générale d'équilibre (37), T et P étant des constantes dont la valeur est provisoirement laissée arbitraire. On pourrait procéder de la même façon avec les autres équations de condition, mais on arrive plus simplement au même résultat d'une autre façon. Remarquons d'abord que l'équation

$$(\Sigma dm_1 + \Sigma \mathrm{D}m_1)\mathrm{S}_1 + (\Sigma dm_2 + \ldots = 0 \qquad (42)$$

devient une identité pour toutes les valeurs possibles des parenthèses, si on remplace r des lettres S par leur valeur en fonction des autres, dérivée des équations (38). (Bien que S_1, S_2 ... ne représentent pas des quantités abstraites, les opérations nécessaires pour la résolution des équations linéaires sont évidemment applicables à ces équations (38). Par suite, l'équation (42) sera vérifiée si l'on substitue à S_1, S_2 ... S_n, n nombres qui satisfassent aux équations (38). Soit M_1, M_2, M_n des nombres semblables. On a

$$\left.\begin{array}{ll} a_1\mathrm{M}_1 + a_2\mathrm{M}_2 \ldots + a_n\mathrm{M}_n & = 0 \\ b_1\mathrm{M}_n \ldots \ldots \ldots & = 0 \\ \text{etc.} & \end{array}\right\} r \text{ équations} \qquad (43)$$

Par suite

$$\mathrm{M}_1(\Sigma dm_1 + \Sigma \mathrm{D}m_1) + \mathrm{M}_2(\quad = 0 \qquad (44)$$

De cette équation dans laquelle $n - r$ des constantes M_1, M_2 ... M_n sont encore arbitraires, retranchons l'équation générale d'équilibre (37), ce qui donnera

$$\begin{array}{l} \Sigma \mathrm{D}\varepsilon + \Sigma(td\eta) - \Sigma(pdv) + \Sigma(\mu_1 dm_1) \ldots \Sigma\mu_n dm_n) \\ \quad - \mathrm{T}\Sigma d\eta + \mathrm{P}\Sigma dv - \mathrm{M}_1\Sigma dm_1 - \\ \quad - \mathrm{T}\Sigma \mathrm{D}\eta + \mathrm{P}\Sigma \mathrm{D}v - \mathrm{M}_1\Sigma \mathrm{D}m_1 \ldots \qquad > = 0 \end{array} \qquad (45)$$

Ayant ainsi attribué à T. P. M_1 M_2 ... M_n des valeurs compatibles avec (43), on peut affirmer qu'il est

nécessaire et suffisant pour l'équilibre que (45) se vérifie dans tous les changements d'état du système compatibles avec les équations de condition (39), (40), (41). Il sera toujours possible, dans les cas d'équilibre, d'assigner des valeurs à T. P. M_1. M_2. — M_n telles que sans violer les équations (44), l'équation (45) soit vérifiée pour tous les changements d'état, et tous les changements de quantité des diverses substances, même si ces changements ne satisfont pas aux équations de conditions (39), (40), (41). Car, s'il n'en était pas ainsi, il serait possible, en appliquant l'équation (45) à des changements du système échappant aux équations de condition (39), (40), (41), d'obtenir des conditions relatives à P. T. M_1 ... M_n, dont quelques-unes seraient incompatibles entre elles ou avec les équations (43). — Exprimons ces relations par

$$A \geqq 0 \quad B \geqq 0 \quad \ldots \text{ etc.} \qquad (46)$$

A ; B, etc., étant des fonctions linéaires de T. P. M. ... On pourra déduire de ces conditions une condition unique de la forme

$$\alpha A + \beta B \ldots \geqq 0$$

$\alpha_1 \beta$ ... étant des constantes positives qui ne peuvent pas s'accorder avec les équations (43). Mais il est évident, d'après la forme de l'équation (47), que de même que pour une quelconque des équations (46), celle-ci aurait pu être déduite directement de (45), en appliquant cette dernière à certains changements du système (peut-être sans la restriction des conditions (39), (40), (41). Puisque l'équation (47) ne peut pas se vérifier simultanément avec les équations (43), il est évident en premier lieu qu'elle ne peut renfermer ni T, ni P; par suite dans

le changement considéré du système [pour lequel (45) se réduit à (47)], on a

$$\Sigma d\eta + \Sigma D\eta = 0 \qquad \Sigma dv + \Sigma Dv = 0$$

de telle sorte que les équations de condition (39) et (40) sont satisfaites. Pour la même raison la fonction homogène du premier degré de M_1, M_2... dans (47) doit être une de celles dont la valeur est déterminée par les équations (43). Mais les valeurs ainsi déterminées ne peuvent différer de zéro ; cela est évident d'après la forme même des équations. Donc

$$(\Sigma dm_1 + \Sigma Dm_1)M_1 + (\Sigma dm_2 \ldots)M_2 \ldots = 0 \qquad (48)$$

pour toutes les valeurs de M_1, M_2... qui satisfont aux équations (43) et par suite

$$(\Sigma dm_1 + \Sigma Dm_1)S_1 + (\Sigma dm_2 + \ldots)S_2 \ldots = 0 \qquad (49)$$

pour toutes les valeurs de S_1, S_2... S_n, qui satisfont aux équations (38). Cette équation (49) sera donc vérifiée si l'on substitue à r des lettres S_1, S_2... S_n leur valeur en fonction des autres, tirée des équations (38), et elle le sera par suite encore si, comme précédemment, S_1, S_2... S_n représentent les unités des différents composants. Ainsi comprise l'équation exprime que les quantités entre parenthèses ont des valeurs compatibles avec les équations de condition (41). Le changement considéré du système n'enfreint alors aucune des équations de condition ; comme, d'autre part, l'équation (45) n'est pas vérifiée pour ce changement, et cela pour toutes les valeurs de T. P. M_1 ... qui sont compatibles avec les équations (43), l'état du système ne peut pas être un état d'équilibre. Donc il est nécessaire, et il est aussi évidemment suffisant pour l'équilibre qu'il soit possible d'assigner à T. P. M_1... des valeurs compatibles avec les

équations (43) et telles que la condition (45) se vérifie pour tout changement du système, indépendamment des équations de condition (39), (40), (41).

Pour cela il est nécessaire et suffisant que

$$t = T \qquad p = P \tag{50}$$

$$\mu_1 dm_1 \geqq M_1 dm_1 \qquad \mu_2 dm_2 \geqq M_2 dm_2 \ldots \text{ etc.} \tag{51}$$

pour chacune des *parties originelles* précédemment définies et que

$$D_\varepsilon - TD\eta - M_1 Dm_1 - M_2 Dm_2 \ldots \text{ etc.} \geqq 0 \tag{52}$$

pour chacune des parties nouvelles précédemment définies. Si à ces conditions on ajoute les équations (43), on peut traiter T. P. M_1. M_2... comme de simples quantités inconnues à éliminer.

En ce qui regarde les conditions (51), on remarquera que si une substance S_1 est un composant actuel d'une partie du système donné de celle désignée par un simple accent, dm'_1 peut être soit positif, soit négatif et l'on aura $\mu'_1 = M_1$; mais si S_1 est seulement un composant possible de cette partie, dm'_1 ne peut prendre de valeur négative et l'on aura $\mu'_1 \geqq M'_1$.

Les formules (50), (51) et (43) expriment les mêmes conditions particulières d'équilibre qui avaient été obtenues antérieurement par un procédé moins général. Il reste à discuter (52). Cette équation doit se vérifier pour toute partie infiniment petite du système qui, dans ses différents états, n'est pas approximativement identique avec d'autres parties du système; les symboles D_ε, $D\eta$, Dm, Dm_1... expriment l'énergie, l'entropie, le volume de cette masse infiniment petite et les quantités des substances S_1, S_2, ... S_n qui la composent (sans que nécessairement ces composants puissent varier d'une

façon indépendante). Si donc il existe plusieurs façons d'envisager la composition de cette partie avec les diverses substances qui y entrent, on pourra choisir la plus convenable. Il résulte des relations existant entre M_1, M_2, ... M_n que le résultat sera dans tous les cas le même. Si maintenant on suppose les valeurs de $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1 ... proportionnelles aux valeurs de ε, η, v, m_1, m_2 ... d'une grande masse homogène de même composition, de même température et de même pression, la condition est équivalente à la suivante

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 \ldots \geqq 0 \qquad (53)$$

appliquée à une grande masse homogène qui pourrait être formée aux dépens des substances S_1, S_2, S_3 ... S_n.

Mais la légitimité de cette transformation ne saurait être admise sans de nombreuses restrictions. On admet que les relations entre l'énergie, l'entropie, le volume et les quantités des différents composants d'une très petite masse entourée de matière de composition et d'état différent sont les mêmes que si cette petite masse faisait partie d'une grande masse homogène de même nature. Cela revient à supposer que l'on peut négliger cette fraction de l'énergie qui est sous la dépendance des surfaces de séparation de corps hétérogènes entre eux. En réalité, dans bien des circonstances et en général quand les masses en présence sont considérables, une semblable supposition est absolument légitime. Mais dans le cas de ces masses qui prennent naissance à l'intérieur ou au milieu de matières dont la composition ou l'état est différent, et qui, au moment de leur formation n'ont qu'une masse infiniment petite, la même supposition est tout à fait inexacte, car la surface doit être considérée comme infiniment grande par rapport à la masse. On verra plus loin quelle modification il faut apporter aux formules

pour tenir compte de ces parties de l'énergie qui dépendent des surfaces; on admettra pour cela, comme c'est l'habitude dans la théorie de la capillarité, que le rayon de courbure des surfaces est très grand par rapport au rayon de l'action moléculaire, et par rapport à l'épaisseur de la couche mince de matière qui à la surface des corps n'est pas à tous les points de vue absolument homogène avec l'intérieur. Bien que les formules ainsi modifiées s'appliquent avec une exactitude suffisante à des corps (au milieu d'autres) de dimensions beaucoup plus petites, que cela n'aurait lieu si les termes relatifs aux phénomènes superficiels avaient été omis, il n'en reste pas moins qu'elles sont encore complètement en défaut, si on veut les appliquer à des corps infiniment petits.

Les considérations qui viennent d'être développées pourraient faire douter de l'exactitude de l'équation (52) en tant que condition nécessaire et suffisante de l'équilibre dans le cas de la production de nouvelles masses distinctes de celles qui existaient primitivement en équilibre, si l'on ne prouvait pas qu'en établissant cette formule, on n'a négligé aucune quantité relative à l'action mutuelle des parties nouvelles et originelles. Il est facile de donner aux symboles $D\varepsilon$, $D\eta$, $D\nu$, Dm_1, une signification telle que cette condition soit évidemment remplie. En premier lieu, on n'a pas le droit de supposer l'existence d'une surface de discontinuité absolue séparant les parties nouvelles des parties originelles, de telle sorte que la position attribuée à la surface de séparation est dans une certaine mesure arbitraire. Même si la surface de séparation était absolument déterminée, l'énergie à attribuer aux masses ainsi séparées serait en partie arbitraire, puisqu'une partie de l'énergie totale dépend de l'action réciproque des masses en pré-

sence. Peut-être doit-on admettre qu'il en est de même pour l'entropie, quoique l'entropie d'un système ne dépende jamais de l'action mutuelle de celles de ses parties qui se trouvent à des distances finies l'une de l'autre. La condition (52) sera exacte si les quantités $D\varepsilon$, $D\eta$, $D\nu$, Dm_1, etc., sont définies de telle façon que toutes les suppositions qui ont été faites tacitement ou autrement, au sujet de la formation de ces parties nouvelles, soient respectées. Ces suppositions sont les suivantes : En premier lieu, les relations entre les variations de l'énergie, de l'entropie, du volume, etc., des parties originelles ne sont pas modifiées par la présence des parties nouvelles; en second lieu, l'énergie, l'entropie, le volume, etc., du système dans ses différents états sont exactement égales à la somme des énergies, entropies, volumes, etc., de ses différentes parties constituantes tant originelles que nouvelles, dans la mesure du moins où quelques-unes de ces parties sont déterminées ou modifiées par la formation des parties nouvelles. On supposera que $D\varepsilon$, $D\eta$, $D\nu$, ont été définies de façon à respecter ces suppositions. Cela peut être fait de différentes façons. On peut d'abord supposer que la surface de séparation des parties nouvelles et originelles a été convenablement fixée. Celle-ci déterminera l'espace et la matière appartenant aux diverses parties; si elle ne détermine pas pour l'entropie la même séparation, on pourra supposer cette séparation faite autrement d'une façon convenable. On peut aussi supposer que l'énergie totale est répartie à l'intérieur et à l'extérieur des nouvelles parties de façon à ce que l'équation (12) appliquée aux parties originelles ne soit pas mise en défaut par la formation des parties nouvelles. Ou bien, il pourra sembler plus simple de supposer que la surface imaginaire de séparation entre les parties nouvelles et les parties

anciennes est placée de façon à renfermer toutes les parties de la matière qui sont affectées par le voisinage des nouvelles formations, de façon à ce que les parties considérées comme originelles puissent rester homogènes dans le sens le plus strict de ce mot, y compris l'*uniformité de densité, d'énergie, d'entropie* jusqu'à la surface de séparation. L'homogénéité des parties nouvelles n'a pas d'importance, car il n'a été fait aucune supposition particulière à ce sujet : on peut seulement se demander si l'on a le droit d'admettre que les parties nouvelles, *ainsi limitées*, sont infiniment petites, même au moment où elles viennent de se former. S'il n'en est pas ainsi, la seule façon dont cela peut infirmer la formule est qu'en raison des équations de conditions, en raison des circonstances des phénomènes, il se produira des variations finies d'énergie, d'entropie, de volume, auxquelles il semble que l'équation (12) ne puisse pas s'appliquer. En réalité, quand l'état et la nature des masses ne changent pas, l'équation (12) est encore exacte pour des différences finies (c'est au moins ce qui semble quand on intègre l'équation avec la réserve ci-dessus). Par conséquent, l'équation sera encore exacte pour des différences finies, pourvu que la nature et l'état des différentes parties ne changent qu'infiniment peu. Dans ce cas, en effet, les différences peuvent être envisagées comme formées de deux parts, dont la première se rapporte à une nature et un état invariables des parties, et dont la seconde est infiniment petite. On peut donc admettre que les parties nouvelles sont limitées comme il vient d'être dit, sans porter aucune atteinte à l'exactitude des résultats.

La condition (52) comprise de l'une ou de l'autre de ces façons (ou de tout autre que le lecteur pourra se suggérer à lui-même) aura une signification parfaitement

définie et donnera, d'une façon rigoureuse, la condition nécessaire et suffisante de l'équilibre dans le cas de la formation de parties nouvelles, pourvu qu'en même temps les conditions d'équilibre relatives aux parties originelles (50) (51) et (43) soient satisfaites.

En ce qui concerne la condition (53), on peut démontrer qu'elle est, avec (50) (51) et (43), toujours suffisante pour l'équilibre. Pour le prouver, il suffit de montrer que lorsque (50) (51) et (43) sont satisfaits sans que (52) le soit, (53) ne le sera pas davantage.

Remarquons d'abord qu'une expression de la forme

$$-\varepsilon + T\eta - P\nu + M_1 m_1 + M_2 m_2 \ldots + M_n m_n) \quad (54)$$

donne la valeur du travail qui peut être obtenu dans la formation (par voie réversible) d'un corps dont ε, η ν, m_1 ... ... m_n sont l'énergie, l'entropie, le volume, la quantité des constituants prenant naissance dans un milieu ayant la pression P, la température T, les potentiels M_1, M_2 ... ... M_n. (Le milieu étant supposé assez étendu pour que ses propriétés ne soient modifiées en aucun point par le développement du nouveau corps.) Car ε est l'énergie de ce corps, et les autres termes représentent (comme l'on peut s'en rendre compte en appliquant l'équation (12) à ce milieu) la diminution d'énergie du milieu, dans le cas où après la formation du corps, l'entropie, le volume, les quantités de matière du milieu et du corps ensemble sont les mêmes que celle du milieu avant la formation du corps. Ce raisonnement prouve, en outre, que pour aucune valeur finie de ν, de T, P, M, ... etc., cette expression ne peut prendre une valeur infinie, si ε, η, m_1 ... correspondent aux propriétés d'un corps réel, homogène ou non, même dans le cas où T, P, M_1 ... ne représenteraient les température, pression, potentiel d'aucun corps réel. (Si

les substances S_1, S_2... S_u, sont les composants actuels d'une partie homogène du système dont l'équilibre est étudié, on aurait là un exemple d'un corps ayant réellement la température, la pression, les potentiels du milieu supposé).

Maintenant, en intégrant l'équation (12) dans l'hypothèse que la nature et l'état de la partie considérée restent invariables, on obtient l'équation

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m \ldots + \mu_n m_n \qquad (55)$$

qui sera vraie de toute masse homogène quelconque. D'autre part, pour chacune des parties originelles, on a, d'après (50) et (51),

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 \ldots - M_n m_n = 0 \qquad (56)$$

Supposons que la condition (52) ne soit pas satisfaite pour toutes les nouvelles parties possibles. Soit N une nouvelle partie se développant au milieu d'une partie ancienne O, pour laquelle cette condition ne soit pas satisfaite. Il est évident que la valeur de l'expression

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 \ldots - M_n m_n \qquad (57)$$

appliquée à une masse semblable à O, renfermant quelques masses très petites semblables à N sera négative et décroîtra quand le nombre des masses N augmentera, jusqu'à ce qu'il n'existe plus dans toute la masse de régions de dimensions notables ne renfermant pas de masses N, qui, il faut se le reppeler, n'ont pas de dimensions sensibles. Mais cette valeur ne peut pas décroître sans limites, puisque celle de (54) ne peut pas devenir infinie. Recherchons maintenant si la moindre valeur de (57) (pour des valeurs constantes de T, P, M_1, M_2 ... M_n) pourrait être obtenue en supprimant totalement la

massé O, et remplissant tout l'espace par des masses semblables à N, ou si certains mélanges donneraient une valeur plus petite encore; il est certain que la moindre valeur de (57), qui est une valeur négative, sera obtenue pour un mélange présentant une certaine homogénéité. Si la nouvelle partie N pour laquelle la condition (52) n'est pas satisfaite se développe entre deux parties originelles O′ et O″, le raisonnement n'aurait pas à être modifié d'une façon essentielle. On peut envisager la valeur de (57) pour un système composé de masses O′ et O″ séparées par des lames minces de N. Cette valeur sera diminuée si on augmente l'étendue de cette lame, sans changer le volume total, ce qui pourra se faire en lui donnant une forme contournée. Il est bien évident, comme dans le cas précédent, que la valeur minima de (57) s'obtiendra pour un système homogène et sera négative.

Une semblable masse ne constitue pas seulement un système idéal, c'est un corps capable d'exister, car du moment où l'expression (57) a, pour cette masse dans l'état considéré, sa valeur minima par unité de volume, l'énergie de la masse renfermée dans cette unité de volume est la plus petite possible que puisse prendre cette même matière avec son entropie et son volume actuel ; par conséquent, si elle est renfermée dans une enveloppe non-conductrice, elle sera dans un état d'équilibre qui ne sera pas instable. Donc, lorsque (50) (51) et (43) sont satisfaits, si la condition (52) n'est pas satisfaite pour toutes les parties nouvelles, il y aura quelques corps homogènes qui pourront être formés aux dépens des substances S_1, S_2 ... S_n et qui ne satisferont pas à l'équation (53).

Ainsi, quand les masses existantes satisfont aux conditions (50) (51) et (43), et que la condition (53) est

[illegible] partie homogène qui peut se former aux dépens des matières préexistantes, il y aura équilibre.

D'autre part, [illegible] n'est pas une condition nécessaire de l'équilibre. On peut facilement concevoir que la condition [illegible] se vérifie pour la formation de très petites masses à l'intérieur et entre les masses préexistantes), tandis que la condition [illegible] ne se vérifie pas pour les grandes masses formées aux dépens de la matière donnée et l'expérience montre que les choses se passent souvent ainsi. Les solutions sursaturées, l'eau surchauffée en sont des exemples bien connus. De tels équilibres sont *pratiquement* instables. Ceci veut dire que bien que, rigoureusement parlant, un changement infiniment petit ne soit pas capable de détruire l'équilibre, il suffira pour amener ce résultat de petits changements dans l'état initial du système, ou même de circonstances qui échappent complètement à notre observation.

La présence d'une petite quantité de la substance pour laquelle la condition 53 n'est pas exacte suffit pour produire ce résultat, quand cette substance est une combinaison nouvelle des substances de la masse homogène. Dans d'autres conditions, si dans la formation de nouveaux composés il peut s'en former simultanément de différentes espèces, la présence de chacune de ces espèces différentes dans un voisinage immédiat sera une condition nécessaire.

On remarquera que de (56) et (53) on peut déduire (50) et (51); il suffit pour cela d'appliquer (53) à des corps différents infiniment peu des masses homogènes du système donné. Par suite, la condition (56) (relative aux diverses parties homogènes du système donné) et (53) (relative à toutes les parties nouvelles qui peuvent se

former aux dépens du système donné) avec la condition (43), sont toujours suffisantes pour l'équilibre, et sont toujours nécessaires pour avoir un équilibre qui soit pratiquement stable. Et, si l'on préfère, on peut ne pas tenir compte de l'équation (43). Car si l'on compare cette équation avec (38), il est aisé de voir qu'en appliquant les équations (56) et (53) à un corps, la façon d'envisager sa composition est indifférente. C'est-à-dire que dans ce contrôle on peut supposer tous les corps composés avec les éléments *ultimes* contenus dans la masse donnée. Alors les termes de (56) et de (53), qui se rapportent à leurs composés, disparaissent et il n'y a plus à s'occuper de l'équation (43). Les constantes M_1, M_2 ... se rapportant alors aux éléments ultimes, peuvent être prises, de même que T et P, comme des quantités inconnues soumises seulement aux conditions (53) et (56).

Ces deux conditions, qui sont suffisantes pour l'équilibre et nécessaires pour un équilibre parfaitement stable, peuvent être réunies en une seule, il doit être possible, si l'on prend les éléments ultimes du système comme les constituants auxquels se rapportent M_1, M_2..., de donner aux constantes T, P, M_1 M_2 ... M_n dans l'expression (57) des valeurs telles que la valeur de cette expression pour chaque partie homogène soit aussi petite que pour tout autre corps composé des mêmes éléments.

Effet de l'état solide d'une partie du système.

Si quelques-unes des parties homogènes dont l'équilibre est en discussion sont solides, il faudra dans l'application des équations d'équilibre considérer comme invariables les proportions relatives de leurs constituants, même dans le cas de *composés à proportions variables*, c'est-à-dire de solides dont la composition peut

varier infiniment peu en partant de leur composition actuelle. (Les solides capables d'absorber des fluides font exception en tant, qu'il s'agit de leurs constituants liquides).

Il est vrai qu'un solide peut s'accroître par le développement d'une croûte superficielle différente, quand il se trouve au contact d'un fluide qui ne lui est pas identique comme composition, mais un semblable dépôt doit être traité comme une partie distincte du système (une de celles qui ont été appelées *nouvelles*). Il y a lieu de remarquer en passant que si un solide homogène, composé à proportion variable, est en contact et en équilibre avec un fluide, que les constituants actuels du solide (envisagé avec sa composition variable) soient aussi des constituants actuels du fluide ; et que la condition (53) soit satisfaisante pour tous les corps pouvant se former aux dépens des constituants du fluide (ce qui sera toujours le cas à moins que le fluide ne soit dans un état instable), le solide devra vérifier toutes les conditions qui seraient nécessaires pour l'équilibre s'il prenait l'état fluide.

Cela résulte directement des principes posés dans les pages précédentes. Car dans ce cas la valeur de (57) sera zéro si elle est prise soit pour le solide, soit pour le liquide par rapport à ses constituants ultimes, et elle ne sera négative pour aucun corps qui puisse se former aux dépens de ces mêmes constituants ; ces conditions sont suffisantes pour l'équilibre indépendamment de la solidité d'une quelconque des parties du système. Ce point semblera peut-être assez important pour mériter une discussion plus complète.

Soit Sa... Sg les constituants actuels du solide de Sh... Sk ses constituants actuels possibles (qui existent à l'état de constituants actuels du fluide). En considé-

rant la proportion des constituants du solide comme variable on aura pour ce corps d'après l'équation (12).

$$d\varepsilon' = t'd\eta' - p'dv' + \mu'_a dm' + \mu'_g dm' \ldots + \mu'_h dm'_h \ldots \mu'_k dm'_k \ldots \quad (58)$$

Cette équation définit complètement les potentiels $\mu'_a \ldots \mu'_k$, mais les différentielles dm'_a dm'_n considérées comme indépendantes expriment évidemment des variations qui ne sont pas *possibles* dans le sens donné à ce mot au point de vue du critérium de l'équilibre. On peut cependant les introduire dans les conditions générales de l'équilibre, à condition d'exprimer au moyen d'équation de conditions convenables les relations qui les rattachent entre elles. Mais il sera plus conforme à la méthode suivie jusqu'ici de considérer le solide comme ne possédant qu'un seul constituant indépendamment variable Sx, dont la nature est celle même du solide envisagé. On peut alors écrire

$$d\varepsilon' = t'd\eta' - p'dv' + \mu'_x dm_x \quad (59)$$

Au sujet de la relation qui existe entre le potentiel μ'_x et les potentiels de l'équation (58) on remarquera que l'intégration de (58) et (59) donne

$$\varepsilon' = t'\eta' - p'v' + \mu'_a m'_a \ldots + \mu'_g m'_g \quad (60)$$

et

$$\varepsilon' = t'\eta' - p'v' + \mu'_n m'_n \quad (61)$$

$$\mu'_n m'_n = \mu'_a m'_a \ldots + \mu'_g m'_g \quad (62)$$

Maintenant si le fluide a pour constituant outre Sa ... Sg et Sh ... Sk, les constituants actuels Sl ... Sn, on peut écrire pour le fluide.

$$d\varepsilon'' = t''d\eta'' - p''dv'' + \mu''_a dm''_a \ldots + \mu''_g dm''_g + \mu''_h dm''_h \ldots + \mu''_k dm''_k + \mu''_l dm''_l \ldots + \mu''_n dm''_n \quad (63)$$

et en supposant

$$m'_x S'_x = m'_a S'_a \dots m'_g S_g \tag{64}$$

les équations (43) (50) et (51) donnent par l'élimination des constantes T. P., etc.

$$t' = t'' \quad p' = p'' \tag{65}$$

$$\mu'_x m'_x = m'_a \mu''_a \dots + m'_g \mu''_g \tag{66}$$

Les équations (65) et (66) donnent les conditions d'équilibre entre le solide et le liquide. La seconde condition peut encore en vertu de l'équation (62) être exprimée par l'équation

$$m'_a \mu'_a + \dots m'_g \mu'_g = m'_a \mu''_a \dots + m'_g \mu''_g \tag{67}$$

Mais la condition (53) s'appliquant à tous les corps qui peuvent être formés de Sa ... Sg, Sh ... Sk, Sl ... Sn, on peut écrire pour tous les corps semblables

$$\begin{aligned} \varepsilon - t''\eta + p''v - \mu''_a m_a \dots - \mu''_g m_g \\ - \mu''_k m_h \dots - \mu''_n m_n \geqq 0 \end{aligned} \tag{68}$$

(En appliquant cette formule aux différents corps, il faut remarquer que les valeurs seules des lettres sans accent doivent changer d'un corps à l'autre, tandis que les valeurs des lettres accentuées sont déterminées par le fluide). Maintenant d'après (60), (65) et (67), le premier membre de cette équation est égal à O quand on l'applique au corps solide donné. Comme cette équation doit encore être vérifiée pour un corps différent infiniment peu de ce solide on doit avoir :

$$\begin{aligned} d\varepsilon' - t'' d\eta' + p'' dv' - \mu''_a dm'_a \dots \mu''_g dm'_g \\ - \mu''_h dm'_h \dots \mu''_k dm'_k \geqq 0 \end{aligned} \tag{69}$$

Ou d'après les équations (58) et (65).

$$(\mu'_a - \mu''_a)dm'_a \ldots + (\mu'_g - \mu''_g)dm'_g$$
$$+ (\mu'_h - \mu''_h)dm'_h \ldots + (\mu'_k - \mu''_k)dm'_k \geqq 0 \qquad (70)$$

Toutes ces différentielles étant indépendantes, il en résulte que

$$\mu'_a = \mu''_a \ldots \mu'_g = \mu''_g \qquad \mu'_h \geqq \mu''_h \ldots \mu'_k \geqq \mu''_k \quad (71)$$

ces équations, réunies à (65), donnent évidemment des conditions identiques à celles que l'on aurait obtenues en négligeant la solidité de l'une des masses.

On a admis que le solide était homogène. Mais il est évident que dans tous les cas les conditions ci-dessus doivent exister en chaque point particulier où le solide est en contact avec le liquide. Par conséquent, la température, la pression, les potentiels doivent avoir une valeur constante pour tous les constituants actuels du solide et tous les points de ce solide où sa surface est en contact avec le fluide. Or ces quantités sont déterminées par la nature et l'état du solide et surpassent par leur nombre les différentes variations d'état et de nature qu'il comporte. Si donc, on rejette comme peu vraisemblable la supposition que la nature ou l'état d'un corps peut changer sans faire varier aucune de ces grandeurs, on doit en conclure qu'un solide variant (d'une façon continue) dans sa nature ou son état aux différents points de sa surface, ne peut pas être en équilibre avec un fluide stable qui contient comme constituants indépendamment variables, les constituants variables du solide. (Il peut cependant exister en équilibre avec un même fluide, un nombre fini de corps solides différents, composés des constituants variables du fluide, et complètement déter-

minés, dans leur nature et dans leur état, par le fluide) [1].

Effets des équations additionnelles de condition.

Les équations de condition employées jusqu'ici s'appliquent à une matière enfermée dans une enveloppe rigide, imperméable et non-conductrice. Les conditions particulières d'équilibre établies ainsi seront toujours suffisantes pour l'équilibre. Mais le nombre des conditions nécessaires pour l'équilibre ira en diminuant dans les cas, à part cela semblables, où le nombre des équations de condition sera augmenté. Le problème particulier d'équilibre traité jusqu'ici indique suffisamment la méthode à suivre dans tous les cas et la nature générale des résultats.

On remarquera que la position des diverses parties homogènes du système donné qui à tout autre point de vue serait indifférente, peut déterminer l'existence de certaines équations de condition. Ainsi quand les différentes parties d'un système dont une certaine substance est un constituant variable sont entièrement séparées l'une de l'autre par des parties dont cette substance n'est pas un constituant, la quantité de cette substance restera invariable dans les parties ainsi séparées, ce qui s'exprimera aisément par des équations de condition. D'autres équations de condition peuvent résulter des forces passives (ou résistance au changement) inhérentes à telle partie du système. Dans le problème que l'on va maintenant considérer, il intervient des équations de condition résultant d'une cause différente.

Effets d'un diaphragme (Équilibre des forces osmotiques).

Si le système donné, enfermé comme précédemment,

(1) On a supposé le solide soumis seulement à des efforts isotropes; on étudiera plus loin l'action d'efforts de nature différente.

est divisé en deux parties, chacune d'elles étant homogène et fluide, par un diaphragme qui peut supporter un excès de pression sur l'une ou l'autre face et est perméable à quelques-uns des constituants sans l'être aux autres, nous aurons les équations de conditions

$$d\eta' + d\eta'' = 0 \qquad (72)$$

$$dv' = 0 \qquad dv'' = 0 \qquad (73)$$

et en outre pour les constituants qui ne peuvent pas traverser le diaphragme

$$dm'_a = 0 \quad dm''_a = 0 \quad \ldots \quad dm'_b = 0 \quad dm''_b = 0 \ldots \text{etc.} \quad (74)$$

et pour ceux qui peuvent le traverser

$$dm'_h + dm''_h = 0 \qquad dm'_n + dm''_n = 0 \ldots \text{etc.} \quad (75)$$

Avec ces équations de condition, l'équation générale d'équilibre (15) permettra d'établir les conditions particulières suivantes :

$$t' = t'' \text{ etc.} \qquad (77)$$

mais pas

$$p' = p''$$

ni

$$\mu'_a = \mu''_a, \qquad \mu'_b = \mu''_b \ldots \text{etc.}$$

Si le diaphragme est perméable aux constituants dans certaines proportions seulement, ou dans des proportions non définies, mais sujettes à certaines conditions, ces conditions pourront être exprimées par des équations de condition qui seront des équations linéaires entre dm'_1, dm'_2, etc., lorsque celles-ci seront connues, l'établissement des conditions particulières de l'équilibre ne présentera aucune difficulté. Il faut pourtant remarquer que si les constituants S_1, S_2... (constituants actuels des deux côtés du diaphragme) peuvent traverser

simultanément le diaphragme dans les proportions a_1, a_2, etc. (sans autres résistances que celles qui s'annulent avec la vitesse de passage) des valeurs proportionnelles à a_1, a_2 ... sont possibles pour dm'_1, dm'_2 ... dans la condition générale d'équilibre avec des valeurs égales et des signes contraires pour dm''_1, dm''_2 ... de telle sorte que l'on aura pour l'une des conditions particulières de l'équilibre

$$a_1\mu'_1 + a_2\mu'_2 \ldots = a_1\mu''_2 + a_2\mu''_2 \ldots \qquad (78)$$

Il y aura évidemment autant d'équations indépendantes semblables qu'il existe de combinaisons indépendantes entre les éléments pouvant traverser le diaphragme.

Ces conditions d'équilibre ne dépendent d'ailleurs en aucune façon de la supposition que le volume de chaque masse fluide reste constant, pourvu que l'on admette dans tous les cas l'immobilité du diaphragme. En fait, on peut facilement établir les mêmes conditions d'équilibre dans le cas de volume variable. Dans ce cas, l'équilibre devant être maintenu par l'action des forces extérieures, les variations d'énergie des sources de ces forces doivent apparaître dans la condition générale d'équilibre qui sera

$$d\varepsilon' + d\varepsilon'' + \mathrm{P}'dv' + \mathrm{P}''dv'' \geqq 0 \qquad (79)$$

P et P′ désignant les forces extérieures sur l'unité de surface. (Comparer avec 14.) De cette condition on déduira la même condition d'équilibre intérieur que précédemment et en même temps la condition d'équilibre extérieur

$$p' = \mathrm{P}' \qquad p'' = \mathrm{P}'' \qquad (80)$$

Dans le paragraphe précédent on a attribué au diaphragme une perméabilité parfaite, et une imperméabilité absolue. C'est-à-dire qu'il n'offre au passage des constituants du fluide dans certaines proportions aucunes résistances autres que celles qui s'annulent avec la vitesse de passage, et que dans d'autres proportions les constituants ne peuvent pas passer du tout. C'est à l'expérience à déterminer dans quelle mesure ces conditions sont satisfaites dans chaque cas particulier.

Si le diaphragme est perméable à tous les n constituants sans aucune restriction, la température ainsi que les potentiels de tous les constituants doivent être égaux des deux côtés. Il faut remarquer, comme chacun peut facilement s'en convaincre, qu'une masse renfermant n constituants ne peut éprouver que $n + 1$ variations indépendantes de nature et d'état. Si donc le fluide subsiste sans changement de l'un des côtés du diaphragme, il en résultera que celui qui est placé de l'autre côté ne peut pas non plus (en général) changer de nature, ni d'état. Pourtant la pression ne sera pas nécessairement la même des deux côtés. Car, bien que la pression soit une fonction de la température et des n potentiels, elle peut être une fonction à beaucoup de valeurs (ou une fonction entre beaucoup d'autres) de ces variables. Mais si les pressions sont différentes des deux côtés, le fluide qui a la pression moindre sera *pratiquement instable* dans le sens donné à ce mot, page 40. Car on a

$$\varepsilon'' - t''\eta'' + p''v - \mu_1''m_1'' - \mu_2''m_2'' - \mu_n''m_n'' = 0 \quad (81)$$

en intégrant l'équation (12) dans l'hypothèse que la nature et l'état de la masse restent invariables. Donc si $p' < p''$ en même temps que $t' = t''$, $\mu_1' = \mu_1''$..., on a

$$\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1'm_1'' - \mu_2'm_2'' \ldots \mu_n'm_n'' < 0 \quad (82)$$

Cette équation indique l'instabilité du fluide correspondant aux lettres à un seul accent (V. page 40).

Mais indépendamment de toute supposition relative à la perméabilité du diaphragme, la relation suivante s'applique dans tous les cas où chacune des deux masses fluides peut être regardée comme homogène dans toute son étendue. Convenons d'employer le signe D avec les variables qui définissent la nature, l'état et la quantité des fluides pour représenter l'accroissement de la valeur de ces quantités se produisant dans un temps fini ou infiniment petit. La chaleur reçue par les deux masses fluides ne peut pas dépasser $t'D\eta' + t''D\eta''$ et l'accroissement de leur énergie est égal à la différence entre la chaleur qu'ils reçoivent et le travail qu'ils effectuent.

$$D\varepsilon' + D\varepsilon'' \leqq t'D\eta' + t''D\eta'' - p'Dv' - p''Dv'' \quad (83)$$

c'est-à-dire d'après (12)

$$\mu_1'Dm_1' + \mu_1''Dm_1'' + \mu_2'Dm_1' + \ldots \leqq 0 \quad (84)$$

ou

$$(\mu_1'' - \mu_1')Dm_1' + (\mu_2'' - \mu_2')Dm_2' \ldots \leqq 0 \quad (85)$$

Il est évident que le signe $=$ ne s'applique qu'au cas-limite où il ne se produit aucun mouvement.

Définitions et propriétés des équations fondamentales.

La solution du problème de l'équilibre étudié jusqu'ici a été ramenée à des équations qui expriment des relations entre l'énergie, l'entropie, le volume et les quantités des différents constituants pour les masses homogènes dont la réunion constitue le système donné. La nature précise de ces équations doit être déterminée par l'expérience. Cependant, étant donné que l'on ne

peut mesurer que des différences d'énergie ou d'entropie, que ces différences seules ont une signification physique, les valeurs absolues de ces quantités sont tout à fait arbitraires et l'on peut choisir librement pour chaque substance simple un état auquel on attribue à la fois une énergie et une entropie nulles. Les valeurs de l'énergie et de l'entropie pour tout corps composé pris sous un état donné sont alors complètement déterminées. Son énergie sera la somme du travail et de la chaleur mis en jeu en amenant ses composants de l'état où leur énergie et leur entropie sont nulles jusqu'au composé pris dans l'état considéré; son entropie sera mesurée par la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{t}$ dans toute transformation réversible qui réalise le même changement, dQ indiquant une quantité élémentaire de chaleur reçue par la matière ainsi traitée, et t la température de la matière au moment où elle reçoit cette quantité de chaleur. Dans cette double détermination de l'énergie et de l'entropie, il est sous-entendu qu'à la fin de l'opération tous les corps qui ont été mis en œuvre sont revenus à leur état initial, à l'exception de ceux sur lesquels portent les mesures et de ceux qui ont fonctionné comme sources de chaleur et de travail en ne servant qu'à cet usage.

On sait cependant *a priori* que si une masse homogène contenant n constituants indépendamment variables change de quantité totale sans que sa nature ni son état le fassent, les grandeurs ε, η, ν, m_1, $m_2 \ldots m_n$ changeront proportionnellement; il suffit donc de demander à l'expérience la relation entre toutes ces quantités, sauf une pour une valeur constante de celle-là. Ou bien encore on peut dire qu'il faut demander à l'expérience la relation existant entre les $n + 2$, rapports des $n + 3$ quantités ε, η, ν, m_1, m_2 ... Pour fixer les idées, on peut

prendre les rapports $\frac{\varepsilon}{v}, \frac{\eta}{v}, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v} \ldots$ c'est-à-dire les densités individuelles de chaque constituant et les rapports $\frac{\varepsilon}{v}$ et $\frac{\eta}{v}$ que l'on peut appeler *densité de l'énergie et de l'entropie*. Mais quand il n'y a qu'un seul constituant, il est préférable de prendre $\frac{\varepsilon}{m}, \frac{\eta}{m}, \frac{v}{m}$ pour les trois variables. En tout cas, il n'y a qu'une fonction de $n + 1$ variables indépendantes qui doive être demandée à l'expérience.

Si ε est une fonction connue de $\eta, v, m_1, m_2 \ldots$ comme l'équation (12) donne

$$d\varepsilon = td\eta + pdv + \mu_1 dm_1 \ldots \qquad (86)$$

$t, p, \mu_1, \mu_2 \ldots \mu_n$ sont des fonctions des mêmes variables qui peuvent être dérivées par différentiation de la fonction fondamentale; elles peuvent donc être considérées comme connues. Cela fera $n + 3$ relations indépendantes connues entre $2n + 5$ variables $\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2 \ldots t, p, \mu_1, \mu_2 \ldots \mu_n$. Et il n'y en a pas d'autres, car parmi ces variables $n + 2$ sont évidemment indépendantes. De ces relations dépendent une catégorie nombreuse des propriétés du corps considéré, d'une façon générale, toutes ses propriétés thermiques, chimiques et mécaniques, en tant qu'elles se manifestent comme tendances actives, mais dans le cas seulement où il n'y a pas à tenir compte de la forme du corps. Une équation unique dont toutes ces relations se déduiraient sera appelée l'*équation fondamentale* de la substance considérée. On étudiera ultérieurement une équation fondamentale plus générale, s'appliquant aux solides dans lesquels en chaque point la pression n'est pas la même dans toutes les directions. Pour les masses sou-

mises seulement à des efforts isotropes, une équation entre ε, η, v, m_1 ... est une équation fondamentale. Il y a d'ailleurs d'autres équations qui possèdent la même propriété [1].

Soit

$$\psi = \varepsilon - t\eta \tag{87}$$

Par différentiation et comparaison avec (86) on obtient :

$$d\psi = -\eta dt - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \ldots \tag{88}$$

Si ψ est une fonction connue de t, v, m_1, m_2 ... on pourra déterminer η, p, m_1 ... en fonction de ces mêmes variables. Si l'on substitue pour ψ dans l'équation originale sa valeur tirée de l'équation (87), on aura encore $n + 3$ relations indépendantes entre les $2n + 5$ variables.

Soit

$$\chi = \varepsilon + pv \tag{89}$$

Il viendra d'après (86)

$$d\chi = td\eta + vdp + \mu_1 dm_1 \ldots \tag{90}$$

Si χ est une fonction connue de η, p, m_1, m_2 ... on pourra déterminer t, v, μ_1, μ_2 ... en fonction des mêmes

(1) M. Massieu (*Comptes rendus*, t. 69 (1869), p. 858 et 1057, a montré comment toutes les propriétés des fluides envisagées en thermodynamique peuvent être déduites d'une seule fonction qu'il appelle *fonction caractéristique* du fluide. Dans ce travail, il signale deux fonctions semblables de cette espèce : une fonction de la température et du volume qu'il appelle ψ, dont l'expression dans la notation employée ici serait

$$\frac{-\varepsilon + t\eta}{t} \quad \text{ou} \quad \frac{-\psi}{t}$$

et une fonction de la température et de la pression qu'il appelle ψ', dont la valeur dans la notation employée ici serait

$$\frac{-\varepsilon + t\eta - pv}{t} \quad \text{ou} \quad \frac{-\zeta}{t}$$

Dans les deux cas, il envisage une quantité constante du fluide (un kilog.) dont il regarde la composition comme invariable.

variables. En éliminant χ on aura $n + 3$ relations indépendantes entre les mêmes $2n + 5$ variables.

Soit

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + p\nu \qquad (91)$$

on aura d'après (86)

$$d\zeta = -\eta dt + \nu dp + \mu_1 dm_1 \ldots + \mu_n dm_n \qquad (92)$$

Si ζ est une fonction connue de $t, \mu, m_1, m_2 \ldots$ on pourra déterminer η, ν, μ_1, μ_2 en fonction des mêmes variables. Par élimination de ζ on aura encore $n + 3$ relations entre les $2n + 5$ variables.

Intégrons (86) en supposant que la quantité de la substance complexe varie de zéro à une valeur finie sans que sa nature ni son état changent, on obtiendra

$$\varepsilon = t\eta - p\nu + \mu_1 m_1 + \ldots \qquad (93)$$

et d'après (87) (89) (91)

$$\psi = -p\nu + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 \ldots \qquad (94)$$
$$\chi = t\eta + \mu_1 m_1 \ldots \qquad (95)$$
$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 \ldots \qquad (96)$$

Ces trois dernières équations peuvent également être obtenues en intégrant (88), (90) et (92).

En différenciant (93) de la façon la plus générale et comparant le résultat avec (86) on obtient

$$-\nu dp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 \ldots = 0 \qquad (97)$$

ou

$$dp = \frac{\eta}{\nu} dt + \frac{m_1}{\nu} d\mu_1 + \ldots \qquad (98)$$

Il existe donc une relation entre les $n + 2$ quantités t, p, μ_1, μ_2 qui, une fois connue, permettra d'exprimer en fonction de ces quantités les rapports des $n + 2$ quantités $\eta, \nu, m_1, m_2, \ldots$ Avec (93), cela fera $n + 3$ rela-

tions indépendantes entre les mêmes $2n + 5$ variables indépendantes.

Par conséquent, une équation entre

$$\varepsilon \quad \eta \quad v \quad m_1 \quad m_2 \quad \dots \quad m_n \tag{99}$$

ou

$$\psi \quad t \quad v \quad m_1 \quad \dots \quad \dots \quad m_n \tag{100}$$

ou

$$\chi \quad \eta \quad p \quad m_1 \quad \dots \quad \dots \quad m_n \tag{101}$$

ou

$$\zeta \quad t \quad p \quad m_1 \quad \dots \quad \dots \quad m_n \tag{102}$$

ou

$$t \quad p \quad \mu_1 \quad \mu_2 \quad \dots \quad \mu_n \tag{103}$$

est une équation fondamentale, et chacune d'elles est absolument équivalente aux autres [1]. Car pour une masse homogène quelconque considérée (dans le cas le

---

(1) La distinction entre les équations qui sont, et celles qui ne sont pas *fondamentales*, dans le sens donné ici à ce mot, peut être mise en lumière par le rapprochement d'une équation entre les quantités

$$\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2 \dots$$

et une entre

$$\varepsilon, t, v, m_1, m_2 \dots$$

L'équation (86) donnant

$$t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_{vm}$$

la seconde équation peut évidemment être déduite de la première. Mais la première équation ne peut pas être déduite de la seconde. Car une équation entre

$$\varepsilon, \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_{vm}, v, m_1 \dots m_n$$

est équivalente à une entre

$$\left(\frac{d\eta}{d\varepsilon}\right)_{v}, m, \varepsilon, v, m_1 \dots m_n$$

qui ne suffit pas pour déterminer la valeur de η en fonction des autres variables.

plus général) comme variable à la fois dans sa composition, sa quantité, son état thermodynamique et composée de n constituants indépendamment variables auxquels se rapportent les indices (sans exclure cependant le cas où $n = 1$ et où le corps présente une composition invariable), il existe une relation entre les grandeurs énumérées dans chacun des groupements ci-dessus, dont la connaissance permet, avec la seule intervention des relations et principes *généraux*, d'établir les équations reliant dans chaque masse séparée les quantités

$$\varepsilon,\ \psi,\ \chi,\ \zeta,\ \eta,\ \nu,\ m_1,\ m_2,\ \ldots\ m_n;\qquad t,\ p,\ \mu_1,\ \mu_2,\ \ldots\ \mu_n.$$

Il ne faut pas oublier qu'à côté des équations qui définissent ψ, χ et ξ il y a une équation aux grandeurs finies (93) qui relie ces grandeurs indépendamment de la forme de l'équation fondamentale.

D'autres groupes de quantités jouissant de la même propriété pourraient être ajoutés aux précédents. Les groupes (100), (101), (102) ont été seuls mentionnés en raison des propriétés importantes des quantités ψ, χ, ζ et parce que les équations (88), (90), (92) se prêtent comme (86), à une détermination satisfaisante des potentiels,

$$\mu_1 = \left(\frac{d\varepsilon}{dm_1}\right)_{\eta,\,\nu,\,m} = \left(\frac{d\psi}{dm_1}\right)_{t,\,\nu,\,m} = \left(\frac{d\chi}{dm_1}\right)_{\eta,\,p,\,m} = \left(\frac{d\zeta}{dm_1}\right)_{t,\,p,\,m} \qquad (104)$$

les lettres en exposant inférieur indiquent les quantités qui restent constantes pendant la différentiation, et m est écrit par abréviation pour toutes les lettres m_1, m_2 ... m_n, exception faite pour celle qui se trouve en dénominateur. On remarquera que les quantités de (103) sont toutes indépendantes de la grandeur de la masse envi-

sagée, et sont celles qui, en général, doivent avoir la même valeur dans deux matières contiguës en équilibre.

Sur les quantités ψ, χ, ξ.

La fonction ψ a été définie pour une masse homogène par l'équation

$$\psi = \varepsilon - t\eta \qquad (105)$$

On peut étendre cette définition à un système matériel quelconque qui a partout la même température.

Si l'on compare deux états du système à la même température, on a

$$\psi' - \psi'' = \varepsilon' - \varepsilon'' - t(\eta' - \eta'') \qquad (106)$$

Soit le système amené du premier au second de ces états sans changement de température et par une suite de transformations réversibles dans lesquelles W est le travail et Q la chaleur reçue par le système. On a

$$\varepsilon' - \varepsilon'' = W - Q \qquad (107)$$

et

$$t(\eta'' - \eta') = Q \qquad (108)$$

Par suite

$$\psi' - \psi'' = W \qquad (109)$$

Et pour un changement d'état infiniment petit du système, effectué à température constante

$$-d\psi = dW \qquad (110)$$

C'est-à-dire que $-\psi$ est la fonction des forces du système à température constante, de même que $-\varepsilon$ l'est à entropie constante. C'est-à-dire que si l'on considère ψ comme une fonction de la température et des variables qui expriment la distribution de la matière dans l'espace, pour chaque valeur différente de la température $-\psi$ sera la fonction particulière des forces du système tant

qu'il est maintenu à cette température déterminée.

On peut conclure que pour un système à température uniforme dans toute son étendue la condition additionnelle nécessaire et suffisante pour l'équilibre est

$$d\psi t \geqq 0 \qquad (111)^{(1)}$$

Quand il n'est pas possible de faire changer par voie réversible le système entre les deux états auxquels ψ' et ψ'' se rapportent sans faire varier la température, on remarquera qu'il n'est pas nécessaire, pour la validité de (107), (109), que la température du système reste constante pendant la transformation réversible à laquelle correspondent W et Q; il suffit que la seule source de chaleur ou de froid employée ait la même température que le système dans son état initial et final. Des corps extérieurs quelconques peuvent être mis en œuvre pourvu que la condition de réversibilité soit respectée et qu'ils reviennent finalement à leur état initial; il n'y a pas non plus de restriction relative à un emploi quelconque de la chaleur, pourvu que cette chaleur soit finalement restituée aux sources auxquelles elle a été empruntée.

---

(1) Cette condition générale d'équilibre aurait pu être employée au lieu de (2) dans les problèmes d'équilibres qui ont été traités jusqu'ici et ceux qui le seront ultérieurement. Elle aurait eu l'avantage de simplifier les formules, car la limitation indiquée par l'indice t dans (111) s'applique à toutes les parties du système envisagées isolément et diminue d'une unité le nombre des variations à envisager dans l'état de chacune de ces parties. Le chemin plus détourné suivi dans ce mémoire a été choisi, entre autres raisons, dans le but de déduire toutes les conditions particulières d'équilibre d'une seule condition générale, et de faire intervenir dans cette condition générale les grandeurs qui sont les plus usuellement employées et qui sont les plus simples à définir. En outre, les formules plus longues permettent au lecteur de se rendre facilement compte de la forme qu'elles auraient prises si l'on était parti de (111) comme condition générale de l'équilibre, ce qui revient à supposer l'équilibre de température assuré et à ne se préoccuper que des conditions restantes. Par exemple, dans le problème traité page 14 on aurait obtenu de (111) par (88) une condition précisément équivalente à (15), sauf l'absence des termes $td\eta'$, $td\eta''$.

Il peut être intéressant de montrer directement l'équivalence des conditions (111) et (2) quand elles sont appliquées à un système dont la température est uniforme dans toute son étendue.

Si quelques changements d'état d'un semblable système ne satisfont pas à (2), on aura pour ces variations

$$d\varepsilon < 0 \quad \text{et} \quad d\eta = 0$$

Si la température du système pendant son état variable n'est pas uniforme, on peut évidemment augmenter son entropie sans modifier son énergie en laissant la chaleur passer des parties les plus chaudes sur les plus froides. Et l'état ayant la plus grande entropie pour une énergie donnée $\varepsilon + d\varepsilon$ sera nécessairement un état de température uniforme. Pour cet état (considéré comme un changement de l'état initial)

$$d\varepsilon < 0 \quad \text{et} \quad d\eta > 0$$

Par conséquent, puisque l'on peut à la fois diminuer l'énergie et l'entropie en refroidissant le système, il y aura un état de température uniforme (considéré comme un changement de l'état initial) pour lequel

$$d\varepsilon < 0 \quad \text{et} \quad d\eta = 0$$

On peut donc en conclure que pour des systèmes à température initialement uniforme, la condition (2) ne sera pas altérée si on limite les changements à ceux qui conservent l'uniformité de température.

Se limitant alors aux états de température uniforme, on aura par différentiation de (105)

$$d\varepsilon - t d\eta = d\psi + \eta dt \qquad (112)$$

Il y a évidemment des changements du système (112)

produits par chauffage ou refroidissement pour lesquels

$$d\varepsilon - t d\eta = 0 \quad \text{et par suite} \quad d\psi + \eta dt = 0 \qquad (113)$$

sans que ni $d\eta$, ni dt aient une valeur nulle. Cela suffit pour montrer que la condition (2) est équivalente à

$$d\varepsilon - t d\eta \geqq 0 \qquad (114)$$

que la condition (111) est équivalente à

$$d\psi + \eta dt \geqq 0 \qquad (115)$$

et d'après (112) que les deux dernières conditions sont équivalentes.

Dans les cas semblables à ceux qui ont été considérés de la page 13 à la page 45, dans lesquels la forme et la position des différentes parties du système ne sont pas prises en considération, l'uniformité de pression et de température est toujours indispensable pour l'équilibre et les conditions restantes, quand elles sont satisfaites, peuvent être exprimées au moyen de la fonction ζ qui a été définie pour les systèmes homogènes à la page 45 et que l'on définira ici pour un système de température et pression uniforme par la même équation

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv \qquad (116)$$

Pour un semblable système, la condition d'équilibre (interne) est

$$d\zeta_{t,p} \geqq 0 \qquad (117)$$

L'équivalence de cette condition avec (2) s'établirait facilement par des considérations semblables à celles qui sont exposées à propos de (111).

Il est donc nécessaire pour l'équilibre de deux masses contiguës de composition identique que les valeurs de

ζ déterminées pour des quantités égales de ces masses soient égales. Ou si, de trois masses contiguës, l'une peut être formée par la réunion des deux autres, il est nécessaire pour l'équilibre que la valeur de ζ pour une certaine quantité de la première soit égale à la somme des ζ pour des quantités des deux autres masses dont la réunion puisse reconstituer la première. Ainsi, pour l'équilibre d'une solution composée de a parties d'eau et b parties d'un sel, se trouvant au contact de vapeur d'eau et de cristaux du sel, il est nécessaire que la valeur de ζ pour la quantité $a + b$ de la solution soit égale à la somme des valeurs de ζ pour les quantités a de vapeur et b de sel. Des propositions semblables s'appliqueraient aux cas plus compliqués. Le lecteur établira facilement ces conditions en partant des conditions particulières d'équilibre données page 27.

D'une façon semblable, on peut étendre la définition de χ à une masse ou un ensemble de masses dans lequel la pression est partout la même ; employant ε pour l'énergie et v pour le volume du système total, on écrira comme précédemment

$$\chi = \varepsilon + pv \qquad (118)$$

Si l'on appelle Q la quantité de chaleur reçue par le système complexe des sources extérieures dans toute transformation à pression constante et que l'on distingue par des accents l'état initial et l'état final du système, on a

$$\chi'' - \chi' = \varepsilon'' - \varepsilon' + p(v'' - v') = Q$$

Cette fonction peut être appelée la *fonction calorifique à pression constante* (de même que l'énergie peut être appelée la fonction calorifique à volume constant) ; elle représente, dans tous les cas où la pression ne change

pas, la chaleur cédée à l'extérieur par le système. Dans tous les phénomènes chimiques où la chaleur n'est pas cédée à l'extérieur, la valeur de χ ne change pas.

Potentiels.

Dans la définition des potentiels μ_1, μ_2 ... l'énergie d'une masse homogène a été considérée comme une fonction de son entropie, de son volume et de la quantité des diverses substances qui la composent, et le potentiel pour une de ces substances a été défini comme étant le coefficient différentiel de l'énergie pris par rapport à la variable exprimant la quantité de cette substance. Mais la manière dont on considère une masse donnée comme composée de différentes substances est dans une certaine mesure arbitraire, de sorte que l'énergie peut être considérée comme une fonction de différents groupes des variables exprimant les quantités des substances constituantes ; il peut donc sembler que la définition ci-dessus ne fixe la valeur du potentiel d'une substance dans la masse considérée, que lorsque l'on a précisé la façon dont on envisage la composition de la masse. Par exemple, on prend une solution préparée en dissolvant dans l'eau une certaine quantité d'un sel hydraté, on peut considérer la dissolution comme constituée par m_s unités pondérales du sel hydraté et m_E d'eau ; ou par m_s du sel anhydre et m_e d'eau. Il est évident que les valeurs de m_s et m_s ne sont pas les mêmes, ni celles de m_E et m_e, et il semble alors que le potentiel de l'eau dans la solution considérée comme composée de sel hydraté et d'eau

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dm_E}\right)_{\eta,\, v,\, m_s}$$

doit être différent du potentiel de l'eau dans le même liquide, considéré comme composé de sel anhydre et d'eau

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dm_e}\right)_{\eta, v, m_s}$$

La valeur des deux expressions est cependant la même quoique m_E ne soit pas égal à m_e; prenons dm_E égal à dm_e; les numérateurs des deux fractions seront aussi les mêmes puisqu'ils indiquent les variations d'énergie de la solution quand la quantité dm_E ou dm_e d'eau lui est ajoutée sans changer ni l'entropie ni le volume du liquide. Des considérations analogues peuvent être développées pour tout cas semblable.

En fait, on peut donner une définition du potentiel qui ne suppose aucun choix particulier d'un certain groupe de substance pour exprimer la composition d'une masse homogène.

Définition. — Si à une masse homogène on ajoute une quantité infiniment petite d'une substance, sans altérer l'homogénéité, l'entropie, ni le volume de la masse, l'accroissement d'énergie de la masse divisé par la quantité de la substance ajoutée est le potentiel de cette substance dans la masse considérée (pour cette définition un corps simple, ou une combinaison en proportion définie est considérée comme une substance, qu'elle soit ou non capable d'exister par elle-même à l'état de corps homogène). Dans la définition ci-dessus on peut évidemment substituer à l'entropie, au volume et à l'énergie, soit la température, le volume et la fonction ψ; soit l'entropie, la pression et la fonction χ; soit la température, la pression et la fonction ζ. (Comparer l'équation [104]).

Dans une même masse homogène, on peut donc distinguer les potentiels d'un nombre indéfini de substances, chacun d'eux ayant une valeur parfaitement définie.

Les potentiels de différentes substances d'une même masse homogène sont reliés par les mêmes équations que les unités de quantité de ces substances. Si, par exemple, les substances S_a, S_b ... S_l sont les constituants d'une masse homogène donnée et sont telles que

$$\alpha S_a + \beta S \ldots = \kappa S_k + \lambda S_l \ldots \qquad (120)$$

S_a, S_b, S_c, S_d ... etc., représentant les unités des diverses substances, et α, β, ... λ des nombres. Si μ_a, μ_b ... μ_l représentent les potentiels de ces diverses substances dans une masse homogène, on aura :

$$\alpha\mu_a + \beta\mu_b \ldots = \kappa\mu_k + \lambda\mu_l \ldots \qquad (121)$$

Pour le démontrer, supposons la masse considérée très grande. Dans ce cas, le premier membre de (121) exprime l'accroissement d'énergie de la masse résultant de l'addition des matières représentées par le premier membre de (120) ; et le second membre de (121) exprime l'accroissement d'énergie de la même masse résultant de l'addition des matières représentées par le second membre de (120), l'entropie et le volume restant dans les deux cas invariables. Donc puisque les deux membres de (120) représentent en nature et en quantité la même matière, les deux membres de (121) doivent être égaux.

Mais il faut comprendre que l'équation (120) exprime l'équivalence des substances, *dans la masse considérée* et pas seulement leur identité chimique.

En d'autres termes, on admet l'absence de toute résistance passive capable de s'opposer à la transformation mutuelle des substances représentées par les deux

membres de l'équation (120). Par exemple, pour un mélange de vapeur d'eau, hydrogène et oxygène pris à la température ordinaire, on ne peut pas écrire

$$9S_{Aq} = 1S_H + 8S_O$$

l'eau doit être traitée comme une substance indépendante ; il n'y a aucune relation nécessaire entre le potentiel de l'eau et ceux de l'hydrogène et de l'oxygène.

Le lecteur remarquera que les relations exprimées par les équations (43) et (51) (qui sont essentiellement des relations entre les potentiels des composants actuels dans différentes parties d'une masse à l'état d'équilibre) sont simplement celles qui, d'après (121), doivent nécessairement exister entre les mêmes potentiels dans toute masse homogène renfermant comme constituants variables toutes les substances auxquelles ces potentiels se rapportent.

Dans le cas d'un corps de composition invariable, le potentiel du constituant unique est égal à la valeur de ζ pour une unité de ce corps, comme cela résulte de l'équation.

$$\zeta = \mu m \qquad (122)$$

à laquelle (96) se réduit dans ce cas. Par suite, quand $n = 1$, l'équation fondamentale entre les grandeurs du groupe (102) (voir page (55) et celle du groupe (103) peuvent se déduire l'une de l'autre par une simple substitution. Mais à cette unique exception près, une équation entre les grandeurs d'un des groupes (99)-(103) ne peut pas être déduite sans différentiation d'une des équations d'un autre groupe.

Également dans le cas d'un corps de composition variable, quand la quantité de tous les constituants, sauf un, s'annule, le potentiel de ce dernier sera égal à

la valeur de ζ pour une unité de ce corps. On peut réaliser cette circonstance pour une composition quelconque du corps, en prenant pour l'un des constituants la matière même qui constitue le corps, de sorte que la valeur de ζ, pour une unité du corps, peut toujours être considérée comme un potentiel. Par suite, les relations entre la valeur de ζ pour des masses contiguës, donnée page 61, peut être envisagée comme une relation entre des potentiels.

Les deux propositions suivantes donnent des définitions des potentiels qui peuvent être parfois utiles.

Le potentiel d'une substance dans une masse homogène est égale à la quantité totale de travail mécanique nécessaire pour amener une unité de cette substance, depuis l'état où son énergie et son entropie sont simultanément nulles, jusqu'à son état final de combinaison avec la masse homogène, qui doit conserver, jusqu'à la fin de l'opération, un volume invariable et a été prise assez grande pour n'être pas modifiée d'une façon appréciable. Tous les autres corps employés dans cette opération doivent être ramenés à leur état initial, sauf ceux qui fournissent du travail et qui ne doivent pas alors jouer d'autre rôle. Car dans une opération réversible, les entropies de la masse et de la substance additionnelle ensemble ne changeront pas, si celle d'aucun autre corps ne change. Mais l'entropie de la substance étant initialement nulle, celle de la masse ne sera pas modifiée par l'addition de cette substance. Aussi le travail dépensé sera égal à l'accroissement de l'énergie de la masse et de la substance prise ensemble et, par suite, égal, puisque l'énergie initiale de la substance est nulle, à l'accroissement d'énergie de la masse résultant de l'addition de la substance, celle-ci, d'après la définition de la page 63, est égale au potentiel en question.

Le potentiel d'une substance, dans une masse homogène, est encore égal au travail nécessaire pour amener une unité de la substance, par un procédé réversible, depuis un état dans lequel $\psi = o$ et la température est la même que celle de la masse, en combinaison avec cette masse, dont le volume, la température doivent être les mêmes à la fin de l'opération qu'au commencement, et dont la quantité est assez considérable pour qu'aucune de ses propriétés ne soit sensiblement modifiée par cette addition. On peut employer, dans ce cas, une source de chaleur à la température de la masse donnée; à cette exception près, les autres corps employés doivent l'être dans les conditions précédemment spécifiées. Pour la démonstration, il suffit d'appliquer l'équation (109) à la masse et à la substance prises ensemble.

Cette dernière proposition permet de se rendre compte très simplement de la façon dont la valeur du potentiel dépend des constantes arbitraires qui entrent dans la définition de l'énergie et de l'entropie de chaque substance élémentaire. Soit la substance amenée de l'état pour lequel $\psi = o$ et la température est la même que celle de la masse donnée à un autre état donné à la même température, puis ensuite en combinaison avec cette masse. Dans la première partie de l'opération, le travail dépensé est évidemment représenté par la valeur de ψ pour l'unité de matière dans l'état considéré. Appelons le ψ', μ le potentiel en question et W le travail dépensé pour amener l'unité de substance depuis l'état actuel jusqu'à sa combinaison avec la masse homogène.

$$\mu = \psi' + W \qquad (123)$$

Puisque l'état de la substance pour lequel $\varepsilon = o$ et $\eta = o$ est arbitraire, on peut augmenter à la fois l'énergie de l'unité de la substance dans tous ses états d'une quan-

tité constante C, et son entropie d'une constante K. La valeur de ψ, c'est-à-dire $\varepsilon - t\eta$ sera augmentée $C - tK$, t indiquant la température du corps dans l'état considéré. Appliquant ceci à ψ' dans (123) et remarquant que le dernier terme de cette équation est indépendant de la valeur de ces constantes, on voit que le potentiel est augmenté de la même quantité $C - tK$, t étant la température de la masse dans laquelle le potentiel doit être déterminé.

Sur la coexistence des phases de la matière.

Dans l'étude des différents corps (masses) homogènes qui peuvent être obtenus avec un même groupe de substances constituantes, il est commode d'avoir un terme qui vise seulement la composition et l'état thermodynamique de chaque masse, abstraction faite de sa grandeur et de sa forme. On appellera des semblables corps, envisagés seulement au point de vue de leur différence de composition et d'état, des ***phases*** différentes de la matière considérée, en envisageant tous les corps qui diffèrent seulement par la grandeur et la forme, comme des exemples différents d'une même phase. Des phases qui peuvent exister au contact, avec une surface de séparation plane, et dans un état d'équilibre où n'intervient aucune résistance passive, seront dites *coexistantes*.

Si un corps homogène renferme n constituants indépendamment variables, la phase de ce corps peut évidemment éprouver $n + 1$ variations indépendantes. Un système de r phases coexistantes, dont chacune d'elles renferme les mêmes n constituants indépendants peut éprouver $n + 2 - r$ variations indépendantes de

ses phases. Car la température, la pression et les potentiels des constituants actuels ont la même valeur dans les différentes phases coexistantes et les variations de ces grandeurs sont, d'après (97), soumises à autant de conditions qu'il y a de phases distinctes. Donc le nombre des variations indépendantes de la grandeur de ces quantités, c'est-à-dire le nombre des variations indépendantes des phases du système, sera $n + 2 - r$.

Si les r corps homogènes considérés n'ont pas les mêmes constituants indépendamment variables, si l'on désigne encore par n le nombre des constituants indépendamment variables des r corps pris ensemble, le nombre des variations indépendantes dont les phases du système sera capable est encore $n+2-r$. Dans ce cas, il faut envisager les potentiels de plus de n substances constituantes, soit $n + h$ leur nombre. On aura, comme précédemment d'après (97), r relations entre les changements de la température, de la pression et des $n + h$ potentiels ; on aura en outre, d'après (43) et (51), h relations entre ces potentiels de forme semblable à celle des relations qui existent entre les unités des différentes substances composantes.

Par suite si $r = n + 2$ aucune variation de phases (supposées coexistantes) n'est possible. Il ne semble pas probable que r puisse jamais dépasser $n + 2$. L'exemple de $n = 1$ et $r = 3$ est fourni par la coexistence des formes solide, liquide et gazeuse d'une substance de composition invariable. Il n'est pas improbable que dans le cas du soufre et de quelques autres substances simples il existe plusieurs triades de phases coexistantes, mais l'existence de quatre phases coexistantes d'une substance simple est tout à fait improbable. Un exemple de $n = 2$ et $r = 4$ est fourni par une solution d'un sel dans l'eau au contact de vapeur d'eau et de deux formes cristallines différentes du sel.

Coexistence de $n + 1$ phases.

Il faut établir maintenant les équations différentielles qui expriment la relation entre les variations de température et de pression d'un système de $n + 1$ phases coexistantes (n indiquant, comme précédemment, le nombre de constituants indépendamment variables du système pris dans son ensemble).

Dans ce cas, on a $n + 1$ équations de la forme générale (97) (une pour chacune des phases coexistantes) dans lesquelles on peut distinguer par des accents les grandeurs η, v, m_1, m... se rapportant à chacune des phases différentes. Seulement t et p ont la même valeur pour toutes les parties du système, de même μ_1, μ_2... autant du moins qu'ils figurent dans les différentes équations. Si le nombre total de ces potentiels est $n + h$, il existera entre eux h relations indépendantes, correspondant h relations indépendantes entre les unités des substances constituantes auxquelles se rapportent ces potentiels. On pourra, au moyen de ces équations, éliminer les variations de h de ces potentiels des équations (97) dans lesquelles ils figurent :

Soit une de ces équations

$$v'dp = \eta'dt + m'_a d\mu_a + m'_b d\mu_b \ldots \qquad (124)$$

qui devient par l'élimination indiquée

$$v'dp = \eta'_1 dt + A'_1 d\mu_1 + A'_2 d\mu_2 \ldots \qquad (125)$$

On remarquera que μ_a, par exemple, dans (124) indique le potentiel dans la masse considérée d'une substance S_a qui peut être ou n'être pas identique avec l'une des substances S_1, S_2 ... auxquelles les potentiels de (125) se rapportent. Étant donné que les équations entre les potentiels au moyen desquels l'élimination a été effectuée sont semblables à celles qui existent entre les

unités des substances correspondantes [comparer les équations (38), (43) et (51)], si l'on désigne ces unités par S_a, S_b ... S_1, S_2 ... on aura ainsi

$$m'_a S_a + m'_b S_b \ldots = A'_1 S_1 + A'_2 S_2 \ldots \qquad (126)$$

Mais le premier membre indique (en nature et en quantité) la matière du corps auquel les équations (124) et (125) se rapportent. Il doit en être de même du second membre et l'on peut regarder ce même corps comme composé de la quantité A'_1 de la substance S_1, avec la quantité A'_1 de la substance S_2, etc. On écrira donc, comme on l'a fait jusqu'ici, m'_1 pour A_1, m'_2 pour A'_2, etc., dans l'équation (125) qui deviendra

$$\nu' dp = \eta' dt + m'_1 d\mu_1 + m'_2 d\mu_2 \ldots \qquad (127)$$

Il faut se rappeler que les constituants auxquels les m'_1, m'_2 ... de cette équation se rapportent ne sont pas nécessairement variables d'une façon indépendante, comme le sont les constituants auxquels se rapportent les expressions semblables dans (97) et (124). Les $n+1$ équations restantes peuvent être ramenées à une forme semblable, soit

$$\nu'' dp = \eta'' dt + m''_1 d\mu_1 + m''_2 d\mu_2 \ldots \qquad (128)$$

etc.

Par l'élimination de $d\mu_1$, $d\mu$ ... $d\mu_n$ de ces équations, on obtient

$$\begin{vmatrix} \nu' & m'_1 & m'_2 & \ldots \\ \nu'' & m''_1 & \ldots & \ldots \\ \nu'' & m''_2 & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' & m'_1 & m'_2 & \ldots \\ \eta'' & m''_1 & \ldots & \ldots \\ \eta'' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dt$$

On peut, dans cette équation, faire ν', ν'', etc., égaux à l'unité. Alors m'_1, m'_2 ... indiqueront les densités des

constituants dans les différentes phases et η', η'', etc., les densités de l'entropie.

Quand $n = 1$

$$(m''v' - m'v'')dp = (m''\eta' - m'\eta'')dt \qquad (130)$$

ou si l'on fait $m' = 1$ et $m'' = 1$, on a la formule usuelle

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''} = \frac{Q}{t(v'' - v')} \qquad (131)$$

dans laquelle Q représente la quantité de chaleur absorbée par une unité de la substance passant d'un état à l'autre sans changement de pression ni de température.

Coexistence d'un nombre de phases inférieur à n + 1.

Quand $n > 1$, si les quantités de tous les constituants S_1, S_2 ... S_n sont proportionnelles dans deux phases coexistantes, les deux équations de la forme (127) et (128) relatives à ces phases suffiront pour l'élimination des variations de tous les potentiels. En fait, la condition de coexistence de deux phases avec l'égalité des rapports de $n - 1$ grandeurs m'_1, m'_2 ... m'_n avec les $n - 1$ rapports m''_1, m''_2 ... m''_n est suffisante pour déterminer p en fonction de t, si l'équation fondamentale est connue pour chacune des phases. L'équation différentielle dans ce cas peut être mise sous la forme (130), m' et m'' représentant soit les quantités d'un quelconque des constituants, ou la quantité totale de matière dans les corps auxquels elle se rapporte.

L'équation (131) sera encore exacte dans ce cas, si la quantité totale de matière dans chacun des corps est prise égale à l'unité. Mais ce cas diffère du précédent en ce que la matière qui absorbe la chaleur Q en passant d'un état à un autre et auxquels se rapportent les autres lettres de la formule bien que restant invariable comme

quantité, ne garde généralement pas la même nature quand la pression et la température changent. Cependant le cas se présente souvent d'une phase de composition essentiellement invariable, particulièrement quand il s'agit d'un corps cristallisé; dans ce cas, la matière à laquelle les lettres de (131) se rapportent ne changera ni avec la température, ni avec la pression.

Quand $n = 2$, deux phases coexistantes peuvent, si la température est constante, éprouver un seul changement de phase. Mais comme (130) se vérifiera dans ce cas si $m'_1 : m'_2 :: m''_1 : m''_2$, il en résulte qu'à température constante, la pression est en général un maximum ou un minimum quand la composition des deux phases est identique. Par suite la série des valeurs simultanées de t et p pour lesquelles la composition des deux phases coexistantes est identique, sépare les valeurs correspondantes de t et p pour lesquelles aucune coexistence de phases n'est possible, de celles pour lesquelles il existe deux paires de phases coexistantes. Ceci peut s'appliquer à un liquide formé de constituants indépendamment variables, en contact avec la vapeur qu'il émet, ou en rapport avec un solide qui peut se former à ses dépens.

Quand $n = 3$, on a pour trois phases coexistantes, trois équations de la forme (127) dont on peut déduire la suivante :

$$\begin{vmatrix} v' & m'_1 & m'_2 \\ v'' & m''_1 & m''_2 \\ v''' & m'''_1 & m'''_2 \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' & m'_1 & m'_2 \\ \eta'' & m''_1 & m''_2 \\ \eta''' & m'''_1 & m'''_2 \end{vmatrix} dt + \begin{vmatrix} m'_1 & m'_2 & m'_3 \\ m''_1 & m''_2 & m''_3 \\ m'''_1 & m'''_2 & m'''_3 \end{vmatrix} d\mu_3 \quad (132)$$

La valeur du dernier de ces déterminants sera zéro, lorsque la composition de l'une des trois phases est telle qu'elle puisse être produite par la combinaison des deux autres. Par suite, la pression des trois phases coexis-

tantes sera en général un maximum ou un minimum à température constante, et la température un maximum ou un minimum à pression constante, dans le cas où la condition énoncée ci-dessus sera satisfaite. La série des valeurs simultanées de t et p pour lesquelles la condition en question est satisfaite sépare les valeurs correspondantes de t et p, pour lesquelles trois phases coexistantes sont impossibles, de celles pour lesquelles il existe deux triades de phases coexistantes. Ces propositions peuvent être étendues à des valeurs plus élevées de n et appliquées aux températures et pressions d'ébullition de solutions saturées de $n - 2$ solides dans un dissolvant formé de deux constituants indépendamment variables.

Stabilité interne d'un fluide homogène déduite de l'équation fondamentale.

Nous étudierons maintenant la stabilité d'une masse fluide enfermée dans une enveloppe rigide, non-conductrice de la chaleur et imperméable à tous les constituants de cette masse. Le fluide est supposé être initialement homogène dans le sens donné précédemment à cette expression, c'est-à-dire identique à lui-même sous tous les points de vue dans toute son étendue. Soit S_1, S_2 S_n les constituants ultimes du fluide ; on peut considérer chacun des corps qui peuvent se former aux dépens du fluide comme composés des substances S_1, S_2... S_n, et cela d'une seule façon. Soit m_1, m_2... m_n les quantités de ces substances dans un tel corps et ε, η, v son énergie, son entropie et son volume. L'équation fondamentale pour les constituants S_1, S_2... S_n si elle est complètement déterminée donnera tous les groupes possibles de valeurs de ces variables pour des corps homogènes.

Si alors il est possible d'assigner aux constantes T, P, M_1, M_2... M_n des valeurs telles que l'expression :

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 \ldots M_n m_n \qquad (133)$$

soit nulle pour le fluide donné, et positive pour tout autre phase des mêmes constituants, c'est-à-dire pour tout corps homogène (1) différent par sa nature et son état du fluide donné (mais composé entièrement de S_1, S_2... S_n) l'état du fluide donné sera stable.

Car dans un état quelconque de la masse donnée, homogène, fluide ou non, si la valeur de l'expression (133) n'est pas négative pour une partie homogène de la masse, sa valeur ne pourra pas être négative pour toute la masse; et si sa valeur ne peut pas être nulle pour une partie homogène d'une phase différente de la masse donnée dans son état initial, sa valeur ne peut pas être nulle pour la totalité, à moins que le tout ne soit dans l'état initial. Par conséquent, dans l'hypothèse faite, la valeur de cette expression est positive pour tout état différent de l'état initial de la masse donnée. (On verra facilement, par des considérations semblables à celles qui ont été développées pages 37-41, que cette conclusion n'est pas annihilée par le fait qu'elle n'est pas entièrement exacte dans le cas d'une masse composée de parties homogènes distinctes ayant la même entropie, la même énergie, etc., comme si elles n'étaient que des parties d'une même masse homogène plus considérable.) Si donc la valeur de l'expression (133) pour la masse considérée est moindre dans son état initial que dans tout autre, l'énergie de la masse doit également être moindre que dans tout autre

(1) Le vide dans cette discussion sera regardé comme le cas-limite d'un corps extrêmement raréfié. On évitera ainsi la nécessité de mentionner spécialement le vide dans les propositions de cette nature.

état ayant même entropie et même volume. L'état initial est donc stable. (V. page 4.)

S'il est possible d'assigner aux constantes de (133) des valeurs telles que la valeur de l'expression en question soit nulle pour la masse fluide donnée, et ne soit négative pour aucune phase des mêmes constituants, l'état initial donné ne sera évidemment pas instable. (V. page 4.) Il sera stable à moins que la matière donnée dans le volume donné et avec l'entropie donnée puisse prendre l'état de parties homogènes qui conduisent toutes à une valeur nulle pour l'expression (133), mais dont la phase ne soit pas identique avec celle de la masse donnée. (Un système composé de semblables parties serait en équilibre, comme on l'a vu pages 39-41.) Dans ce cas, en laissant de côté les grandeurs relatives aux surfaces de séparation, on peut regarder l'état donné comme correspondant à un état d'équilibre indifférent. Mais pour chacune des parties homogènes, qui peuvent évidemment être considérées comme des phases différentes, les conditions suivantes doivent être remplies. (Les accents distinguent les lettres se rapportant aux différentes parties, et les lettres inaccentuées se rapportent à l'ensemble du système.)

$$\left.\begin{aligned} \eta' + \eta'' \ldots &= \eta \\ v' + v'' \ldots &= v \\ m'_1 + m''_1 \ldots &= m_1 \\ m'_2 + m''_2 \ldots &= m_2 \end{aligned}\right\} \qquad (134)$$

Les valeurs de η, v, m_1, m_2 sont définies par l'état donné de la masse entière et les valeurs de $\frac{\eta'}{v'}, \frac{\eta''}{v''}$ et $\frac{m'_1}{v'}, \frac{m''_1}{v''} \ldots$ sont déterminées par les phases des différentes parties. Mais les phases de ces parties sont évidemment déterminées par la phase du fluide donné. Elles forment, en fait, le

groupe de toutes les phases coexistantes dont la dernière fait partie. On peut donc regarder (134) comme $n + 2$ équations linéaires entre v', v'', etc. (Les valeurs de v', v'' sont aussi soumises à la condition qu'aucune d'elles ne peut être négative.) Une solution de ces équations devra nécessairement reproduire les conditions données du fluide; il n'est guère permis de penser qu'il existe d'autres solutions, à moins que le nombre des différentes parties homogènes, c'est-à-dire le nombre des différentes phases coexistantes soit supérieur à $n + 2$. On a vu précédemment (page 69) qu'il est peu vraisemblable que cette circonstance se rencontre jamais.

On doit cependant remarquer que dans un certain sens une masse fluide infiniment grande sera en équilibre indifférent par rapport à la formation de substances, s'il en existe d'autres que le fluide donné, pour lesquelles la valeur de (133) est nulle (quand les constantes sont déterminées de telle sorte que la valeur de l'expression soit nulle pour le fluide donné et ne soit négative pour aucune substance). La tendance à la réabsorption de cette substance diminue en effet indéfiniment quand la grandeur de la masse aux dépens de laquelle elle s'est formée croît indéfiniment.

Quand les substances S_1, S_2, ... S_n sont toutes des constituants indépendants de la masse donnée, il est évident d'après (86) que la condition que la valeur de (133) soit nulle pour la masse donnée et ne soit négative pour aucune des phases des mêmes constituants ne peut être remplie que si les constantes T, P, M_1, M_2 ... M_n sont égales à la température, la pression, les différents potentiels des masses données. En donnant ces valeurs aux constantes, l'expression (133) aura nécessairement la valeur zéro pour la masse donnée, et il ne reste qu'à chercher si sa valeur est positive pour toutes les autres

phases. Mais lorsque S_1, S_2 ... S_n ne sont pas des constituants indépendamment variables de la masse donnée, les valeurs qu'il faut donner aux constantes dans (133) ne peuvent pas être déterminées entièrement d'après les propriétés de la masse donnée; néanmoins T et P doivent toujours être égales à la température et à la pression, et il sera facile d'obtenir autant d'équations reliant M_1, M_2 ... M_n aux potentiels de la masse donnée qu'elle renferme de constituants indépendamment variables.

Quand il n'est pas possible d'assigner aux constantes de (133) des valeurs telles que la valeur de cette expression soit nulle pour la masse donnée, et nulle ou positive pour toutes les phases des mêmes constituants, on a déjà vu (pages 36 à 41) que si l'équilibre subsiste sans l'intervention de résistances passives, cela ne peut avoir lieu qu'en raison de propriétés spéciales aux petites masses entourées de masses différentes, cas qui a été laissé en dehors des équations fondamentales.

Dans ce cas, le fluide sera nécessairement instable, si on généralise ce terme de façon à embrasser tous les cas dans lesquels une déformation initiale limitée à une petite partie d'une masse fluide indéfinie amène finalement un changement qui ne sera pas infiniment petit dans toute l'étendue de la masse. Dans la discussion de la stabilité telle qu'elle résulte des équations fondamentales, il convient d'employer ce terme dans ce sens [1].

---

(1) Si l'on veut étudier la stabilité du fluide donné quand il est soumis à une pression, ou à une température constante ou aux deux à la fois, il n'y a qu'à supposer qu'il est enfermé dans une même enveloppe avec un autre corps fluide (qui ne peut pas se mêler au fluide donné) dont l'équation fondamentale est $\varepsilon = T\eta$ ou $\varepsilon = -P\nu$, ou $\varepsilon = t\eta - P\nu$, comme cela peut arriver — (T et P indiquant des pressions et températures constantes qui devront être celles du fluide étudié) et l'on appliquera le critérium de la page 4 à l'ensemble du système. Quand il est possible d'assigner aux constantes (133) des valeurs telles que cette expression soit nulle pour le fluide donné et positive pour tout autre phase des mêmes constituants, la valeur de (133) pour

En cherchant si pour des valeurs positives données de P, T, M_1, M_2 ... M_n, l'expression (133) peut ou non prendre des valeurs négatives pour une phase quelconque des constituants S_1, S_2 ... S_n, si elle peut prendre la valeur zéro pour une phase autre que celle dont on étudie la stabilité, il est seulement nécessaire de considérer des phases ayant la température T et la pression P. On peut, en effet, admettre qu'une certaine quantité de matière renferment les quantités de substances m_1, m_2 ... m_n est à cette température et cette pression capable d'au moins un état d'équilibre qui ne soit pas instable (il peut être ou non homogène). Il est facile de démontrer que pour un semblable état la valeur de $\varepsilon - T\eta + Pv$ doit être aussi petite que pour tout autre état de la même matière; il en sera donc de même de la valeur de (133). Si donc cette expression peut prendre une valeur négative pour une masse quelconque, elle prendra *a fortiori* une valeur négative pour cette masse à la température T et la pression P. Si cette masse n'est pas homogène, la valeur de (133) sera négative pour au moins une de ses parties homogènes. Si donc l'expression (133) ne peut prendre de valeur négative pour aucune phase des constituants,

---

tout le système sera moindre dans son état donné initialement que dans tout autre état. (Les changements de forme et de position du fluide donné sont, bien entendu, laissés de côté.) Par suite, le fluide sera dans un état stable. Quand il n'est pas possible d'assigner aux constantes des valeurs telles que la valeur de (133) soit nulle pour le fluide donné, et nulle ou positive pour toute autre phase, le fluide, bien entendu, est dans un état instable. Dans les autres cas, quand il est possible d'assigner aux constantes des valeurs telles que (133) soit nulle pour le fluide donné et nulle ou positive pour toutes les autres phases, en étant effectivement nulle pour quelques-unes d'entre elles, la stabilité ou la neutralité de l'équilibre sera déterminée par la possibilité de satisfaire, pour tout état du fluide autre que l'état donné à des conditions semblables à (134) dans lesquelles la première, la seconde ou les deux premières équations doivent être supprimées suivant que l'on étudie la stabilité du fluide à pression constante, à température constante, ou les deux à la fois. Le nombre des phases coexistantes pourra parfois dépasser de un ou de deux le nombre des équations restantes et dans ce cas l'équilibre sera indifférent par rapport à un ou deux changements indépendants.

toute phase pour laquelle elle s'annule devra avoir la température T et la pression P.

On peut facilement montrer qu'il en est de même pour le cas-limite où l'on aurait $T = o$ et $P = o$. Pour les valeurs négatives de P (133) peut toujours prendre une valeur négative puisque sa valeur pour le vide est $P.\,v$.

Pour tout corps à la température T et à la pression P, l'expression (133) peut, au moyen de (91), être réduite à la forme

$$\zeta - M_1 m_1 - M_2 m_2 \ldots - M_n m_n \qquad (135)$$

On a déjà vu, pages 37 et 38, qu'une expression telle que (133) dans laquelle T, P, M_1, M_2. ... M_n et V ont des valeurs données finies, ne peut pas prendre une valeur négative infinie pour un corps réel. Par suite, pour déterminer si (133) est capable ou non de prendre une valeur négative pour une phase des constituants S_1 S_2. ... S_n, si elle peut prendre la valeur zéro pour une autre phase que celle dont la stabilité est en question, il suffira de chercher la moindre valeur qu'elle peut prendre pour une valeur constante de v. Tout corps réalisant cette valeur doit, à volume constant, satisfaire à la relation

$$d\varepsilon - T d\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 \ldots - M_n dm_n \geqq 0 \qquad (136)$$

où si l'on remplace $d\varepsilon$ par sa valeur tirée de l'équation (86) employant les lettres $a, b, \ldots g$, pour les quantités relatives aux composants actuels du corps et $h, \ldots k$, pour celles relatives aux constituants possibles

$$\begin{aligned} & t d\eta + \mu_a dm_a \ldots + \mu_g dm_g + \mu_h dm_h \ldots \mu_k dm_k \\ & - T d\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 \ldots - M_n dm_n \geqq 0 \qquad (137) \end{aligned}$$

C'est-à-dire que la température du corps doit être égale à T et les potentiels de ses constituants doivent satis-

faire aux mêmes conditions que s'ils étaient en contact et en équilibre avec un corps ayant les potentiels M_1, M_2 ... M_n. Par conséquent, la même relation doit exister entre μa .., μg et M_1 ... M_n qu'entre les unités des substances correspondantes, de telle sorte que

$$m_a\mu_a + m_b\mu_b \dots m_g\mu_g = m_1M_1 + \dots m_nM_n \quad (138)$$

et comme l'on a d'après (93)

$$\varepsilon = t\eta - p\nu + \mu_a m_a + \dots + \mu_g m_g \quad (139)$$

l'expression (133) se réduira (pour le corps ou les corps, auxquels correspond sa moindre valeur par unité de volume) à

$$(P - p)\nu \quad (140)$$

dont la valeur sera positive, nulle, ou négative suivant la valeur de

$$P - p \quad (141)$$

Ainsi la stabilité d'un fluide, dont tous les constituants ultimes sont indépendamment variables, admet une expression très simple. Si la pression du fluide est plus grande que celle de tout autre phase des mêmes constituants ayant même température et même valeur des potentiels pour ses constituants actuels, le fluide sera stable sans aucune phase coexistante ; si sa pression n'est pas aussi grande que celle de quelques-unes des phases semblables, son état sera instable ; si sa pression est aussi grande que celle de quelques-unes de ses phases, mais pas plus grande que celle d'aucune autre, son état ne sera certainement pas instable et très probablement sera stable (quand il est enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur et à toutes espèces de matière), mais il existera un groupe d'autres phases coexistantes ayant la même pression.

Les considérations de ces deux dernières pages, qui ont permis de simplifier les épreuves relatives à la stabilité d'un fluide, s'appliquent aux corps tels qu'ils existent réellement. Mais si l'on voulait se donner arbitrairement une équation fondamentale et se demander si un fluide, dont les propriétés seraient définies par cette équation serait stable, l'épreuve de stabilité qui vient d'être donnée serait insuffisante, car quelques-unes des suppositions faites pourraient ne pas être réalisées par cette équation. En tout cas, le caractère de stabilité donné en premier (pages 74-79) serait toujours suffisant.

De la stabilité envisagée par rapport aux changements continus d'une phase.

En considérant les changements que peut éprouver une masse donnée, on a déjà eu antérieurement l'occasion d'établir une distinction entre les changements infiniment petits des phases existantes et la formation de phases entièrement nouvelles. Une phase d'un fluide peut être stable par rapport à cette première sorte de changement, et instable par rapport au dernier. Dans ce cas, il peut continuer à exister en vertu de propriétés qui s'opposent au commencement d'un changement discontinu. Mais une phase instable, par rapport aux changements continus, est évidemment incapable d'exister d'une façon permanente en grande masse sans l'intervention de résistances passives qui s'opposent au changement. Nous étudierons maintenant les conditions de stabilité des phases adjacentes. On emploiera le même caractère général que précédemment, à cette exception près, que l'expression (133) doit être appliquée seulement à des phases différant infiniment peu de celle dont la stabilité est en discussion. Dans ce cas, les substances constituantes à considérer doivent être limi-

tées aux constituants indépendamment variables du fluide et les constantes M_1, M_2 ... M_n doivent avoir la valeur des potentiels de ces constituants dans le fluide donné. Les constantes de (133) sont ainsi entièrement déterminées et la valeur de l'expression pour la phase donnée est nécessairement nulle. Si, pour un changement infiniment petit de la phase, la valeur de (133) peut devenir négative, le fluide sera instable; mais si, pour tous les changements infiniment petits de la phase, la valeur de (133) devient positive, le fluide sera stable. En dehors de cela, on ne peut guère penser rencontrer le cas particulier dans lequel la phase pourrait éprouver un changement sans variation de la valeur de (133). Dans un cas semblable, la phase envisagée devrait avoir des phases coexistantes. Il suffira de discuter la condition de stabilité (par rapport aux changements continus) dans le cas où il n'y a pas de phases coexistantes.

Cette condition, appelée pour abréger, condition de stabilité, peut s'écrire

$$\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' - \mu_2' m_2'' \ldots - \mu_n' m_n'' > 0 \qquad (142)$$

dans laquelle les quantités relatives à la phase dont la stabilité est en discussion, sont indiquées par un seul accent, et celles relatives aux autres phases, par un double accent. Cette condition, d'après (93), est équivalente à

$$\begin{aligned} &\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' \ldots - \mu_n' m_n'' \\ &- \varepsilon' + t'\eta' - p'v' - \mu_1' m_1' \ldots - \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \qquad (143)$$

et à

$$\begin{aligned} &- t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' \ldots \ldots \mu_n'' m_n''' \\ &+ t''\eta'' + p''v'' - \mu_1'' m_1'' \ldots + \mu_n'' m_n'' > 0 \end{aligned} \qquad (144)$$

La condition (143) peut être exprimée plus brièvement encore par l'équation

$$\Delta\varepsilon > t\Delta\eta - p\Delta v + \mu_1\Delta m_1 \ldots + \mu_n\Delta m_n \qquad (145)$$

En employant le signe Δ pour indiquer que la condition, bien que relative à des différences infiniment petites, ne doit pas être interprétée suivant les usages du calcul différentiel, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur au premier, mais doit être interprétée *littéralement* comme étant une équation aux différences finies. En fait, quand une condition semblable à (143) (littéralement interprétée) est satisfaite pour des différences infiniment petites, il est possible d'assigner des limites entre lesquelles elle sera encore exacte pour des différences finies. Mais il faut se rappeler que la condition ne doit pas être appliquée à des valeurs arbitraires de $\Delta\eta$, Δv, $\Delta m_1 \ldots \Delta m_n''$, mais seulement à celles qui résultent d'un changement de phase. (Si la quantité du corps qui détermine la valeur des variables changeait seul et pas sa phase, la valeur du premier membre de (143) serait évidemment nulle.) On peut se débarrasser de cette restriction en faisant v constant, ce qui fait disparaître le terme $-p\Delta v$. Si l'on divise alors par la constante v, la condition devient

$$\Delta\frac{\varepsilon}{v} > t\Delta\frac{\eta}{v} + \mu_1\Delta\frac{m_1}{v} \ldots + \mu_n\Delta\frac{m_n}{v} \qquad (146)$$

dans laquelle il n'est pas nécessaire de considérer v comme constant. Comme, d'autre part, on obtient de (86)

$$d\frac{\varepsilon}{v} = t\,d\frac{\eta}{v} + \mu_1 d\frac{m_1}{v} \ldots + \mu_n d\frac{m_n}{v} \qquad (147)$$

On voit que la *stabilité d'une phase par rapport à ses changements continus dépend des conditions relatives aux*

coefficients différentiels du second degré et au-dessus de la densité de l'énergie regardée comme une fonction de la densité de l'entropie et des densités des divers constituants, qui rendraient la densité de l'énergie minimum, si les conditions relatives aux premiers coefficients différentiels étaient remplies.

Quand $n = 1$, il peut être préférable de regarder comme constant dans (145) m au lieu de v. Regardant m comme constant, on voit que la stabilité d'une phase dépend des conditions, relatives aux coefficients différentiels du second ordre et supérieurs de l'énergie de l'unité de masse regardée comme une fonction de l'entropie et du volume, qui rendraient l'énergie minimum si les conditions relatives aux premiers coefficients différentiels étaient remplies.

La formule (144) exprime la condition de stabilité pour la phase à laquelle t', p' se rapportent. Mais c'est évidemment une condition nécessaire et suffisante de la stabilité de toutes les phases de certaines sortes de matière, ou de toutes les phases entre certaines limites que (144) soit vérifiée pour deux phases différant infiniment peu entre les mêmes limites, ou le soit, dans tous les cas, comme cela peut arriver. Pour de semblables déterminations collectives de la stabilité, on peut négliger la distinction entre les états comparés et écrire la condition sous la forme

$$-\eta\Delta t + v\Delta p - m_1\Delta\mu_1 \ldots - m_n\Delta\mu_n > 0 \qquad (148)$$

ou

$$\Delta p > \frac{\eta}{v}\Delta t + \frac{m_1}{v}\Delta\mu_1 \ldots + \frac{m_n}{v}\Delta\mu_n \qquad (149)$$

En rapprochant de (98) on voit qu'il est nécessaire et suffisant pour la stabilité relative aux changements de toutes les phases dans des limites données, que dans ces limites les conditions soient remplies, par rapport aux

coefficients différentiels du second degré et au-dessus de la pression, regardée comme une fonction de la température et des différents potentiels, qui correspondraient à un minimum si la condition nécessaire relative aux premiers coefficients différentiels était remplie.

La condition (142) peut, au moyen des équations (87) et (94), être mise sous la forme

$$\begin{aligned} &\psi'' + t''\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' \ldots - \mu_n'' m_n'' \\ &- \psi' - t'\eta'' - p'v'' - \mu_1 m_1 \ldots - \mu_n m_n - > 0 \end{aligned} \qquad (150)$$

La condition nécessaire et suffisante de stabilité de toutes les phases entre des limites données est que l'inégalité ci-dessus se vérifie pour deux phases quelconques différant infiniment peu l'une de l'autre. Ceci exige évidemment quand $v' = v''$ et $m_1' = m_1'' \ldots m_n' = m_n''$ que l'on ait

$$\psi'' - \psi' + (t'' - t')\eta'' > 0 \qquad (151)$$

et quand $t' = t''$ que

$$\begin{aligned} &\psi'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' \ldots \mu_n'' m_n'' \\ &- \psi' - p'v' + \mu_1' m_1' \ldots \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \qquad (152)$$

Ces conditions peuvent être écrites sous la forme

$$(\Delta\psi + \eta\Delta t)_{v,\, m} < 0 \qquad (153)$$

$$\Delta\psi + p\Delta v - \mu_1 \Delta m_1 \ldots - \mu_n \Delta m_n > 0 \qquad (154)$$

Les lettres placées en indice inférieur indiquent les quantités qui doivent être considérées comme constantes, m représentant toutes les quantités $m_1 \ldots m_n$. Si ces conditions se vérifient entre des limites données quelconques, (150) sera encore vérifiée pour deux phases différant infiniment peu entre les mêmes limites. Pour

le prouver, considérons une troisième phase définie par les équations

$$t''' = t' \qquad (155)$$

et

$$v''' = v'' \qquad m_1''' = m_1'' \ldots \qquad m_n''' = m_n'' \ldots \qquad (156)$$

et d'après (153)

$$\psi''' - \psi'' + (t''' - t'')\eta'' < 0 \qquad (157)$$

et d'après (154)

$$\begin{aligned} &\psi''' + p'v''' - \mu_1' m_1''' \ldots \mu_n'' m_n''' \\ &- \psi' - p'v' - \mu_1' m_1' \ldots \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \qquad (158)$$

Par suite

$$\begin{aligned} &\psi'' + t''\eta'' + p'v''' - \mu_1' m_1''' \ldots - \mu_n'' m_n''' \\ &- \psi' - t'''\eta'' - p'v' + \mu_1' m_1' \ldots + \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \qquad (159)$$

qui, d'après (153) et (156), est équivalent à (150).

Par suite, les conditions (153) et (154) relatives aux phases entre des limites données sont nécessaires et suffisantes pour la stabilité de toutes les phases entre ces limites. On remarquera que (153) donne la condition de stabilité thermique d'un corps qui ne peut changer ni de volume, ni de composition, et (154) la condition de stabilité mécanique et chimique du corps supposé maintenu à température constante. En rapprochant l'équation (88), on voit que la condition (153) sera satisfaite si $\frac{d^2\psi}{dt^2} < 0$ c'est-à-dire si $\frac{d\eta}{dt}$ ou $t\,\frac{d\eta}{dt}$ (chaleur spécifique à volume constant) est positif. Quand $\nu = 1$, c'est-à-dire quand la composition du corps est invariable, la condition (154) ne sera évidemment pas modi-

fiée si on regarde m comme constant, ce qui réduira la condition à

$$(\Delta\psi + p\Delta v)\, t, m > 0 \qquad (160)$$

Cette condition sera évidemment satisfaite si $\frac{d^2\psi}{dv^2} > o$, c'est-à-dire si $-\frac{dp}{dv}$ ou $-v\frac{dp}{dv}$ (élasticité à température constante), est positive. Mais quand $n > 1$ (154) peut être réduit d'une façon plus symétrique en faisant v constant.

Enfin en s'appuyant sur (91 et 96), la condition (142) peut être mise sous la forme

$$\begin{aligned} &\zeta'' + t''\eta'' - p''v'' - \mu_1' m_1'' \ldots - \mu_n' m_n'' \\ &- \zeta' - t'\eta'' + p'v'' + \mu_1' m_1' \ldots - \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \qquad (161)$$

Donc, pour la stabilité de toutes les phases dans des limites données, il est nécessaire et suffisant qu'entre ces mêmes limites

$$(\Delta\zeta + \eta\Delta t - v\Delta p)_m < 0 \qquad (162)$$

et

$$(\Delta\zeta - \mu_1\Delta m_1 \ldots - \mu_n\Delta m_n)_{tp} > 0 \qquad (163)$$

ce que l'on peut facilement démontrer par la méthode suivie pour (153) et (154). La première de ces conditions exprime les conditions thermiques et mécaniques de stabilité d'un corps supposé de composition invariable. Et la seconde, la condition de stabilité chimique d'un corps maintenu à pression et température constantes. Si $n = 1$, la seconde condition disparaît et, comme dans ce cas, $\zeta = m\mu$, la condition (162) devient identique avec (148).

La discussion précédente permet de se rendre compte de la relation existant entre la condition générale de stabilité par rapport aux changements continus et

quelques-unes des formes principales des équations fondamentales. Il est évident que chacune des conditions (146), (149), (162), (163) entraîne en général diverses conditions particulières de stabilité. Arrêtons-nous quelques instants à la dernière d'entre elles. Soit

$$\Phi = \varepsilon - t'\eta + p'v - \mu'_1 m_1 \ldots - \mu'_n m_n \qquad (164)$$

Les lettres avec accents se rapportant à une phase et les lettres sans accents à une autre. D'après (142), la condition nécessaire et suffisante de stabilité de la première phase est que, pour des valeurs constantes des grandeurs relatives à cette phase et de v, la valeur de Φ soit un minimum quand la seconde phase est identique avec la première. Différentiant (164), on a, d'après (86),

$$d\Phi = (t - t')d\eta - (p - p')dv + (\mu_1 - \mu'_1)dm_1 \ldots \qquad (165)$$

Par suite, la condition ci-dessus exige que si l'on regarde v, $m_1 \ldots m_n$ comme ayant les valeurs constantes indiquées par ces mêmes lettres accentuées, t soit une fonction croissante de η; quand la phase variable diffère infiniment peu de celle qui reste fixe. Mais comme la phase fixe peut être une quelconque de celles qui sont comprises dans les limites de stabilité, t doit être une fonction croissante de η (dans ces limites) pour toute valeur constante de v, $m_1 \ldots m_n$, cette condition peut s'écrire

$$\left(\frac{\Delta t}{\Delta \eta}\right)_{v\,.\,m_1 \ldots m_n} > 0 \qquad (166)$$

Quand cette condition est satisfaite, la valeur de Φ pour une valeur donnée de v, $m_1 \ldots m_n$ sera un minimum quand $t = t'$. En appliquant la condition générale de stabilité relative à la valeur de Φ on aura seulement à considérer les phases pour lesquelles $t = t'$.

On voit encore par (165) que la condition exige que si l'on regarde t, v, $m_2 \ldots m_n$ comme ayant les valeurs constantes indiquées par ces mêmes lettres accentuées, μ_1 devra être une fraction croissante de m_1 quand la phase variable diffère suffisamment peu de la phase fixe. Mais comme la phase fixe peut être quelconque entre les limites de stabilité, μ_1 devra être une fonction croissante de m_1 (dans ces limites) pour toute valeur constante de t, v, $m_2 \ldots m_n$. C'est-à-dire

$$\left(\frac{\Delta\mu_1}{\Delta m_1}\right)_{t,\, v,\, m_2 \ldots m_n} > 0 \qquad (167)$$

Quand cette condition est satisfaite, en même temps que (166), Φ aura une valeur minimum pour toute valeur constante de v, $m_2 \ldots m_n$, lorsque $t = t'$ et $\mu_1 = \mu'_1$. De telle sorte qu'en appliquant la condition générale de stabilité, il n'y aura à envisager que les phases pour lesquelles $t = t'$ et $\mu_1 = \mu'_1$.

D'une façon semblable, on peut encore obtenir les conditions particulières de stabilité.

$$\left(\frac{\Delta\mu_2}{\Delta m_2}\right)_{t.\, v.\, m_1 \ldots m_3 \ldots m_n} > 0 \qquad (168)$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_n}{\Delta m_n}\right)_{t.\, v.\, m_1 \ldots m_{n-1}} > 0 \qquad (169$$

Quand les $n + 1$ conditions (166)-(169) sont toutes satisfaites, la valeur de Φ pour une valeur constante de v sera un minimum quand la température et les potentiels de la phase variable seront égaux à ceux de la phase fixe. Les pressions alors seront aussi égales et les deux phases seront entièrement identiques. Par suite, la condition générale de stabilité sera complètement satisfaite, quand les conditions particulières ci-dessus le seront.

D'après la manière dont ces conditions particulières ont été établies, il est évident que l'on peut interchanger η, $m_1 \ldots m_n$ de toutes les façons pourvu que l'on interchange semblablement t, $\mu_2 \ldots \mu_n$. On peut ainsi obtenir différents groupes de $n + 1$ conditions qui sont nécessaires et suffisantes pour la stabilité. La quantité v peut être comprise dans la première de ces listes et $-p$ dans la seconde, sauf dans le cas où, dans quelques-unes des phases considérées, l'entropie ou la quantité de l'un des constituants est nulle. Dans ce cas, la condition de constance de cette quantité crée une restriction sur les variations possibles de la phase; elle ne peut pas être remplacée par la condition de constance du volume dans l'établissement de la condition générale de stabilité relative à la valeur minima de Φ.

Pour exprimer plus clairement et d'ensemble toutes ces conditions particulières, on remarquera que la condition (114) et par suite aussi la condition obtenue en interchangeant les accents simples et doubles doit être satisfaite pour deux phases quelconques différant infiniment peu et comprises entre les limites de stabilité. La combinaison de ces deux conditions donne :

$$\begin{aligned}(t'' - t')(\eta'' - \eta') - (p'' - p')(v'' - v') \\ + (\mu_1'' - \mu_1')(m_1'' - m_1') + \ldots + (\mu_n'' - \mu_n')(m_n'' - m_n') > 0\end{aligned} \qquad (170)$$

qui peut s'écrire plus rapidement

$$\Delta t\, \Delta\eta - \Delta p\, \Delta v + \Delta\mu_1 \Delta m_1 \ldots \Delta\mu_n \Delta m_n > 0 \qquad (171)$$

Cette condition doit être satisfaite par deux phases quelconques différant infiniment peu. Si alors on annule une des différences dans tous les termes, sauf un, sans cependant rendre les deux phases complètement identiques, les valeurs des deux différences dans le terme restant devront être de même signe, excepté dans le cas

de Δp et Δv qui devront avoir des signes contraires. (Si les deux états sont stables, cela se vérifiera jusqu'aux limites de la stabilité.) Donc, dans la limite de stabilité, chacune des deux quantités se trouvant dans chaque terme (après le signe Δ) est une fonction croissante de l'autre, excepté p et v pour lesquels c'est l'inverse, lorsque l'on prend comme constante une des quantités se trouvant dans chacun des autres termes sans cependant rendre les deux phases absolument identiques.

Si l'on écrit d pour Δ dans (166) — (169) on obtient des conditions qui sont toujours suffisantes pour la stabilité. Si l'on substitue $\geqq$ pour $>$ on obtient des conditions qui sont nécessaires pour la stabilité. Considérons la forme que ces conditions prendront quand η, v, m_1, ... m_n sont considérés comme des variables indépendantes. Si $dv=o$; on aura

$$\left.\begin{aligned} dt &= \frac{dt}{d\eta}\,d\eta + \frac{dt}{dm_1}\,dm_1 \ldots + \frac{dt}{dm_n}\,dm_n \\ d\mu_1 &= \frac{d\mu_1}{d\eta}\,d\eta + \frac{d\mu_1}{dm_1}\,dm_1 \ldots \ldots \ldots \\ d\mu_n &= \end{aligned}\right\} \qquad (172)$$

Écrivons R$n+1$ pour le déterminant d'ordre $n+1$.

$$\begin{vmatrix} \frac{d^2\varepsilon}{d\eta^2} & \frac{d^2\varepsilon}{dm_1 d\eta} \cdots & \frac{d^2\varepsilon}{dm_n d\eta} \\ \frac{d^2\varepsilon}{d\eta dm_1} & \frac{d^2\varepsilon}{dm_1^2} \cdots & \frac{d^2\varepsilon}{dm_n dm_1} \\ \frac{d^2\varepsilon}{d\eta dm_n} & \frac{d^2\varepsilon}{dm_1 dm_n} \cdots & \frac{d^2\varepsilon}{dm_n^2} \end{vmatrix} \qquad (173)$$

dont les termes sont d'après (86) les mêmes que les coefficients des équations (172); écrivons Rn, R$n-1$ pour les déterminants mineurs obtenus en rayant la

dernière colonne et la dernière ligne dans le déterminant primitif et dans les déterminants mineurs successivement obtenus, et enfin R_1 sera le dernier terme restant. Si alors dt, $d\mu_1 \ldots d\mu_{n-1}$ sont tous nuls, on aura d'après (172)

$$R_n \, d\mu_n = R_{n+1} \, dm_n \qquad (174)$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{t \cdot v, \mu_1 \ldots \mu_{n-1}} = \frac{R_{n+1}}{R_n}. \qquad (175)$$

d'une façon semblable on obtient

$$\left(\frac{d\mu_{n-1}}{dm_{n-1}}\right)_{t\, v, \mu_1 \ldots \mu_{n-2}\, \mu_n} = \frac{R_n}{R_{n-1}} \qquad (176)$$

Donc les conditions obtenues en écrivant d pour Δ dans (166) — (169) sont équivalentes à celle-ci, que le déterminant donné plus haut, avec ses n mineurs dérivés, comme il a été dit, jusque et y compris le dernier terme $\frac{d^2\varepsilon}{d\eta^2}$ doivent tous être positifs. Toute phase pour laquelle cette condition sera satisfaite sera stable, et aucune phase pour laquelle une de ces quantités serait négative ne sera stable. Mais les conditions (166) — (169) restent valables quand on interchange d'une façon quelconque η, m, ... m_n. (En interchangeant d'une façon correspondante t, μ_1, ... μ_n). Par conséquent l'ordre dans lequel on supprime les lignes et colonnes correspondantes est sans importance, et par suite aucun des déterminants mineurs du déterminant (173) qui peuvent être obtenus par suppression correspondante de lignes et colonnes, aucun des termes de la diagonale principale ne peuvent être nuls ou négatifs dans le cas d'une phase stable.

Étudions maintenant les conditions qui caractérisent les *limites de stabilité*, c'est-à-dire les limites qui séparent les phases stables des phases instables envisagées par rapport à leurs changements continus [1]. Ici évidemment une des conditions (166) — (169) doit cesser de se vérifier; par suite un des coefficients différentiels obtenus en changeant Δ en d dans le premier membre des équations doit prendre la valeur zéro. (C'est le numérateur et non le dénominateur des coefficients différentiels qui s'annule à la limite, cela résulte de ce que tous les dénominateurs sont les différentielles de quantités susceptibles de croître d'une façon continue, autant du moins que la phase est capable de varier dans les conditions exprimées par les lettres placées en indice inférieur.) Il en sera de même des groupes de coefficients différentiels déduits des premiers en interchangeant d'une façon quelconque η_1, m_1, ... m_n et en même temps et de la même façon t, μ_1, ... μ_n, mais on peut arriver à un résultat plus précis que celui-là.

Donnons à η ou t, m_1, ou μ_1, ... m_{n-1} ou μ_{n-1} et à v les valeurs constantes indiquées par ces lettres accentuées. D'après (165).

$$d\Phi = (\mu_n - \mu'_n)\,dm_n \qquad (177)$$

Or, on a approximativement

$$\mu_n - \mu'_n = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'(m_n - m'_n) \qquad (178)$$

le coefficient différentiel étant pris en laissant constantes les variables indiquées plus haut et sa valeur étant

(1) Les limites de stabilité relatives aux changements discontinus sont formées par des phases qui coexistent avec d'autres. Quelques-unes des propriétés de ces phases ont déjà été étudiées.

celle qui correspond à la phase à laquelle se rapporte les lettres accentuées. Donc

$$d\Phi = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)' (m_n - m'_n) dm_n \qquad (179)$$

et

$$\Phi = {}^1/_2 \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right) (m_n - m_n)^2 \qquad (180)$$

Les quantités négligées dans la dernière équation sont évidemment du même ordre que $(m_n - m'_n)^3$. Cette valeur de Φ sera naturellement différente (le coefficient différentiel ayant une signification différente) suivant que l'on a pris η ou t constant ; μ_1 ou m_1 ... etc. Mais puisque, dans les limites de stabilité la valeur de Φ pour des valeurs constantes de m_n et de v sera la moindre possible quand $t\ p\ \mu_1 \ldots \mu_{n-1}$ ont les valeurs correspondantes à celles de ces lettres accentuées, la valeur du coefficient différentiel sera au moins aussi petite quand on donnera aux variables ces valeurs constantes que lorsque l'on adoptera une autre des suppositions mentionnées plus haut au sujet des quantités restant constantes. Dans toutes ces relations d'ailleurs on peut interchanger d'une façon quelconque η, $m_1 \ldots m_n$ et d'une façon correspondante $t\ \mu_1 \ldots \mu_n$. Il en résulte que dans les limites de stabilité, si l'on laisse constantes pour un quelconque des coefficients différentiels

$$\frac{dt}{d\eta}, \frac{d\mu_1}{dm_1} \ldots \frac{d\mu_n}{dm_n} \qquad (181)$$

les quantités qui suivent le signe d dans les numérateurs de celles qui ne restent pas constantes dans la différentiation ainsi que le volume, la valeur du coeffi-

cient différentiel ainsi déterminé sera au moins aussi petite que lorsqu'une ou plusieurs des quantités laissées constantes seront prises dans les dénominateurs, une étant encore prise dans chaque fraction et le volume restant toujours constant.

On a vu qu'aucun des coefficients différentiels ainsi déterminés ne peut avoir une valeur négative dans les limites de stabilité et quelques-uns d'entre eux doivent avoir une valeur nulle à cette limite; donc en vertu des relations précédemment établies un au moins des coefficients différentiels obtenus en considérant comme constantes les quantités se trouvant au numérateur des autres coefficients en même temps que v, doit avoir une valeur nulle. Mais si l'un d'entre eux a cette valeur nulle, les autres l'auront généralement aussi. Car si le coefficient

$$\frac{d\mu_n}{dm_n}\, t \cdot v\mu_1 \ldots \mu_{n-1} \qquad (182)$$

par exemple a cette valeur nulle, on peut faire varier la densité du constituant S_n, sans modifier (en laissant de côté les infiniment petits d'ordre supérieur au premier) la température, ni les potentiels et par suite, d'après (98), sans modifier la pression. C'est-à-dire que l'on peut faire changer la phase, sans modifier aucune des quantités, t, p, $\mu_1 \ldots \mu_n$. (En d'autres termes, les phases adjacentes à la limite de stabilité présentent approximativement les relations caractéristiques de l'équilibre indifférent.) Maintenant ce changement de la phase qui fait changer la densité de l'un des constituants fera en général changer aussi la densité des autres, ainsi que la densité de l'entropie. Par suite, tous les autres coefficients différentiels formés d'une façon analogue à (182), c'est-à-dire formés des fractions de (181) en y considérant comme constantes les quantités se trouvant au numérateur des

autres ainsi que v, auront en général une valeur nulle à la limite de stabilité. La relation qui caractérise la limite de stabilité peut être exprimée en général en égalant à zéro chacun de ces différents coefficients différentiels. Une semblable équation lorsque l'équation fondamentale est connue, peut être mise sous la forme d'une équation entre les variables indépendantes de l'équation fondamentale.

D'ailleurs le déterminant (173) étant égal au produit des coefficients différentiels obtenus en écrivant d pour Δ dans le premier membre de (166)-(169), l'équation de la limite de stabilité peut être exprimée en égalant ce déterminant à zéro. La forme de cette équation différentielle ne sera pas modifiée en interchangeant les expressions η, m_1 .., m_n, mais elle sera modifiée par la substitution de v qui sera légitime toutes les fois que la quantité remplacée n'est pas nulle dans aucune des phases auxquelles la formule doit être appliquée.

La condition obtenue en égalant à zéro l'expression (182) est évidemment équivalente à celle-ci,

$$\left(\frac{d\,\mu_n}{d\,\frac{m_n}{v}}\right)_{t\mu_1 \dots \mu_{n-1}} = 0 \qquad (183)$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{d\,\frac{m_n}{v}}{d\mu_n}\right)_{t,\ \mu_1 \dots \mu_{n-1}} = \infty \qquad (184)$$

ou d'après (98), si l'on regarde t, μ_1 ... μ_n comme des variables indépendantes

$$\frac{d^2p}{d\mu_n^2} = \infty \qquad (185)$$

D'une manière semblable on obtiendrait

$$\frac{d^2p}{dt^2} = \infty \quad \frac{d^2p}{du_2} = \infty \quad \ldots \quad \frac{d^2p}{du_{n-1}^2} = \infty \qquad (186)$$

Une quelconque de ces équations (185), (186) peut être regardée en général comme l'équation de la limite de stabilité. On peut être certain que pour chaque phase, à cette limite, une au moins de ses équations se vérifiera.

Représentations géométriques.

Surfaces sur lesquelles la composition du corps représenté est constante.

Dans le volume II, page 382, des *Transactions of Connecticut Academy*, on a décrit un procédé permettant de représenter les propriétés thermodynamiques d'une substance de composition invariable au moyen de surfaces. Le volume, l'entropie et l'énergie d'une quantité fixe de la substance sont représentées par des coordonnées rectangulaires. Cette méthode correspond à la première sorte d'équation fondamentale décrite pages 50 à 57. Une autre équation fondamentale pour une substance de composition invariable conduira à une représentation géométrique analogue. Si, par exemple, on fait m constant, les variables d'un quelconque des groupes (99) à (103) sont réduites à trois qui peuvent être représentées par des coordonnées rectangulaires. Cela ne donnera cependant que quatre méthodes différentes; car, ainsi qu'on l'a fait remarquer précédemment (page 65), les deux derniers groupes sont équivalents quand $n = 1$.

La méthode décrite dans le mémoire antérieur présente certains avantages, surtout pour les discussions théoriques; mais il sera souvent plus avantageux de

choisir une méthode dans laquelle les propriétés représentées par deux des coordonnées soient de nature à se prêter à la meilleure identification et définition de l'état de la substance. Cette condition est remplie par la pression et la température au moins aussi bien que par aucune autre propriété. On peut représenter ces deux grandeurs par deux coordonnées, le potentiel par la troisième. (V. page 55.) Il ne faut pas oublier qu'il existe des relations très étroites entre ces trois quantités, au point de vue de leur rôle dans la théorie générale de l'équilibre. (Des relations semblables existent entre le volume, l'entropie et l'énergie.) Si l'on donne à m une valeur constante égale à l'unité, la troisième coordonnée représentera ζ qui sera alors égal à μ.

Comparant ces deux méthodes, on voit que l'on a dans l'une

$$\nu = x \quad \eta = y \quad \varepsilon = z \tag{187}$$

$$p = -\frac{dz}{dx} \quad t = \frac{dz}{dy} \quad \mu = \zeta = z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y \tag{188}$$

et dans l'autre

$$t = x \quad p = y \quad \mu = \zeta = z \tag{189}$$

$$\eta = -\frac{dz}{dx} \quad \nu = \frac{dz}{dy} \quad \varepsilon = z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y \tag{190}$$

Comme $\frac{dz}{dx}$ et $\frac{dz}{dy}$ sont évidemment déterminées par l'inclinaison du plan tangent, il en résulte que $z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y$ est le segment coupé par ce plan sur l'axe des z. Les deux méthodes ont entre elles cette relation réciproque que les quantités représentées dans l'une par les positions d'un point, sont représentées dans l'autre par la position d'un plan tangent.

Les surfaces définies par les équations (187) et (189),

la substance

de deux

eux états

nappes

emblable

formées

eux. La

tes p, t

par le

pace

ns qui

et t

ners

ligne

ligne

t

ne

ment

l'add

sera

de la

puisq

l'accro

dition

la page

La nappe à laquelle correspond la moindre valeur de ζ est, dans chaque cas, celle qui représente un état stable de la substance. Il est donc évident qu'en tournant autour du point triple on traverse des lignes qui représentent alternativement la coexistence de deux états stables et de deux états instables. Enfin, les états représentés par la valeur intermédiaire de ζ peuvent être dits *relativement* stables par rapport aux états qui ont la plus haute valeur de ζ. Les différences $\zeta^{(L)} - \zeta^{(V)}$ représentent la quantité de travail qui serait obtenue en faisant passer par voie réversible de l'état indiqué par l'une des lettres à celui indiqué par l'autre, la substance maintenue en relation avec un milieu ayant même pression et même température que les deux états envisagés. Pour faire comprendre ce que peut être un semblable procédé de transformation, considérons un plan perpendiculaire à l'axe des températures passant par les points représentatifs des deux états. Il coupera en général la ligne d'intersection des nappes auxquelles se rapportent les symboles L et V. Les intersections du plan avec les deux nappes réuniront le point double ainsi déterminé avec les points représentant l'état initial et l'état final de la substance et constitueront ainsi un *chemin réversible* entre ces deux états.

Les relations géométriques indiquant la stabilité d'un état peuvent facilement être obtenues en appliquant les principes établis page 74 et suivantes. L'expression (133) se réduit à

$$\varepsilon - t'\eta + p'v - \mu'm \qquad (197)$$

Les lettres à accents se rapportent à l'état dont la stabilité est en question, et les lettres sans accents à l'autre état. Si la quantité de matière dans chaque état est prise égale à l'unité, cette expression peut,

seront appelées les surfaces ν, η, ε et $t, p. \zeta$, de la substance auxquelles elles se rapportent.

Sur la surface $t, p. z$ une ligne d'intersection de deux nappes de la surface représente une série de deux états coexistants. Un point de croisement de trois nappes représente trois états coexistants. Par un semblable point passeront nécessairement les trois lignes formées par l'intersection de ces nappes prises deux à deux. La projection orthogonale de ces lignes sur le plan des p, t donnera les courbes dont la discussion a été faite par le professeur J. Thomson [1]. Ces courbes divisent l'espace autour de la projection du point triple en six régions qui peuvent être distinguées comme suit. Soit, $\zeta^{(L)}$, $\zeta^{(V)}$, $\zeta^{(S)}$, ces trois ordonnées pour une même valeur de p et t des trois nappes passant par le point triple; alors dans l'un des six espaces on aura

$$\zeta^{(v)} < \zeta^{(l)} < \zeta^{(s)} \tag{191}$$

dans le suivant séparé du précédent par la ligne pour laquelle $\zeta^{(l)} = \zeta^{(S)}$,

$$\zeta^{(v)} < \zeta^{(s)} < \zeta^{(l)} \tag{192}$$

Dans le troisième espace séparé du dernier par la ligne pour laquelle $\zeta^{(V)} = \zeta^{(S)}$,

$$\zeta^{(s)} < \zeta^{(v)} < \zeta^{(l)} \tag{193}$$

dans le 4e

$$\zeta^{(s)} < \zeta^{(l)} < \zeta^{(v)} \tag{194}$$

dans le 5e

$$\zeta^{(l)} < \zeta^{(s)} < \zeta^{(v)} \tag{195}$$

dans le 6e

$$\zeta^{(l)} < \zeta^{(v)} < \zeta^{(s)} \tag{196}$$

(1) Voir les rapports de l'Association britannique de 1871 et 1872; le *Philosophical Magazine*, t. 47, p. 447 (1874).

La nappe à laquelle correspond la moindre valeur de ζ est, dans chaque cas, celle qui représente un état stable de la substance. Il est donc évident qu'en tournant autour du point triple on traverse des lignes qui représentent alternativement la coexistence de deux états stables et de deux états instables. Enfin, les états représentés par la valeur intermédiaire de ζ peuvent être dits *relativement* stables par rapport aux états qui ont la plus haute valeur de ζ. Les différences $\zeta^{(L)} - \zeta^{(V)}$ représentent la quantité de travail qui serait obtenue en faisant passer par voie réversible de l'état indiqué par l'une des lettres à celui indiqué par l'autre, la substance maintenue en relation avec un milieu ayant même pression et même température que les deux états envisagés. Pour faire comprendre ce que peut être un semblable procédé de transformation, considérons un plan perpendiculaire à l'axe des températures passant par les points représentatifs des deux états. Il coupera en général la ligne d'intersection des nappes auxquelles se rapportent les symboles L et V. Les intersections du plan avec les deux nappes réuniront le point double ainsi déterminé avec les points représentant l'état initial et l'état final de la substance et constitueront ainsi un *chemin réversible* entre ces deux états.

Les relations géométriques indiquant la stabilité d'un état peuvent facilement être obtenues en appliquant les principes établis page 74 et suivantes. L'expression (133) se réduit à

$$\varepsilon - t'\eta + p'v - \mu'm \qquad (197)$$

Les lettres à accents se rapportent à l'état dont la stabilité est en question, et les lettres sans accents à l'autre état. Si la quantité de matière dans chaque état est prise égale à l'unité, cette expression peut,

au moyen des équations (91) et (96) être mise sous la forme

$$\zeta - \zeta' = (t - t')\eta - (p - p')v \qquad (198)$$

qui indique évidemment la distance du point t', p', ζ au plan tangent passant par le point t, p, ζ mesurée parallèlement à l'axe du ζ. Par conséquent, si le plan tangent correspondant à un état quelconque passe au-dessus du point représentant l'état donné, ce dernier sera stable. S'il existe des plans tangents passant au-dessous du point représentant l'état donné, ce dernier sera instable. Encore n'est-il pas toujours nécessaire de faire intervenir les plans tangents. Ainsi qu'on l'a vu page 80, on peut admettre (dans le cas d'une substance réelle) qu'il y a au moins, à une pression et une température données, un état qui n'est pas instable, à moins que la pression ne soit négative. Par conséquent, l'état représenté par un point de la surface dans la région des pressions positives ne sera instable que s'il existe un autre point de la même surface qui, pour les mêmes p et t, ait une valeur moindre de ζ. Il résulte de ce qui a été établi que, lorsque la surface est doublement convexe vers le haut (c'est-à-dire dans la direction des ζ positifs), l'état représenté sera stable par rapport aux états voisins. Cela résulte également directement de (162). Mais si la surface est concave vers le haut dans l'un ou l'autre de ses plans de courbure principaux, l'état représenté sera instable par rapport aux états voisins.

Quand le nombre des substances constituantes est plus grand que l'unité, il n'est plus possible de représenter l'équation fondamentale par une seule surface. Il faut cependant étudier comment elle peut être représentée au moyen d'un nombre infini de surfaces. L'extension naturelle de l'une ou l'autre des méthodes

précédemment décrites donnera une série de surfaces dont chacune d'elles est une surface ν, η, ϵ ou tp, ζ pour un corps de composition constante, la proportion des constituants variant quand on passe d'une surface à une autre. Mais pour l'examen simultané des propriétés de système ne renfermant que deux ou trois constituants et maintenus à température ou pression constante, il est plus avantageux de se servir de surfaces sur lesquelles une de ces deux grandeurs ou les deux sont constantes.

Surfaces et courbes sur lesquelles la composition est variable tandis que la pression et la température sont constantes.

Quand il y a trois constituants, la position d'un point dans le plan des XY peut indiquer très facilement la composition d'un corps de la façon suivante. Soit le corps composé des quantités m_1, m_2, m_3 des substances S_1, S_2, S_3, la valeur de $m + m_2 + m_3$ étant prise comme unité. Soit trois points du plan P_1, P_2, P_3, qui ne sont pas en ligne droite ; si l'on suppose des masses égales à m_1, m_2, m_3 placées en ces trois points, le centre de gravité de ces masses déterminera un point dont la position suffira pour définir la grandeur de chacune de ces masses. Si le triangle est équilatéral et que la longueur de sa hauteur soit égale à l'unité, les distances du point aux trois côtés seront numériquement égales à m_1, m_2, m_3. Si pour chacune des phases possibles des constituants à une pression et à une température données, on élève du point pris sur le plan des X Y pour représenter la composition de la phase une longueur mesurée parallèlement à l'axe des Z qui représente la valeur de ζ (quand $m_1 + m_2, + m_3 - 1$), les points ainsi déterminés formeront une surface qui peut

être appelée la surface m_1, m_2, m_3, ζ des substances considérées, ou simplement leur surface m-ζ pour la température et la pression données. D'une façon semblable, quand il n'y a que deux substances constituantes, on peut obtenir une courbe que l'on supposera dans le plan des X Z. La coordonnée Y pourra représenter la pression ou la température. On se contentera ici d'étudier la surface m-ζ pour $n = 3$ et la courbe $m\ \zeta$ pour $n = 2$, en les envisageant comme des surfaces, des courbes variables avec la pression et la température.

D'après (96) et (92)

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \mu_3 m_3$$

et (à température et pressions constantes)

$$d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3$$

Si l'on imagine un plan tangent au point auquel ces lettres se rapportent et que l'on appelle ζ' l'ordonnée d'un point du plan ; m'_1, m'_2, m'_3 les distances du pied de l'ordonnée de ce point aux trois côtés du triangle P_1, P_2, P_3, on obtiendra facilement

$$\zeta' = \mu^1 m'_1 + \mu_2 m'_2 + \mu_3 m'_3 \qquad (199)$$

qui peut être regardée comme l'équation du plan tangent. Les ordonnées de ce plan en P_1, P_2, P_3 seront respectivement égales aux potentiels μ_1, μ_2 et μ_3. Et en général l'ordonnée d'un point du plan tangent est égale au potentiel (dans la phase représentée par le point de contact) pour une matière dont la composition serait représentée par la position de l'ordonnée. (V. page 64.) Parmi les corps qui peuvent être formés aux dépens des substances S_1, S_2, S_3 il peut y en avoir qui sont incapables de changer de composition, ou ne peuvent éprouver qu'une seule sorte de changement.

Ces corps seront représentés par de simples points ou par des courbes contenues dans un plan vertical. Du plan tangent à ces courbes une seule ligne sera définie; celle-ci déterminera une série de potentiels dont deux seulement seront indépendants. La phase représentée par un point isolé déterminera un seul potentiel, c'est-à-dire le potentiel du corps lui-même qui est égal à ζ.

Les points représentant un groupe de phases coexistantes ont en général un plan tangent commun. Mais quand l'un de ces points est situé sur une arête terminale d'une nappe de la surface, il suffit que le plan soit tangent à l'arête et passe en dessous de la surface. Ou quand le point est à l'extrémité d'une ligne isolée appartenant à la surface il suffit que le plan contienne le point et passe au-dessous de la ligne ou de la nappe. Si aucune partie de la surface ne se trouve au-dessous du plan tangent, les points où elle rencontre le plan représentent des groupes stables (ou tout au moins pas instables) de phases coexistantes.

La surface considérée représente la relation entre ζ et m_1, m_2, m_3 pour des corps homogènes quand t et p sont constants et $m_1 + m_2 + m_3 = 1$. Il sera souvent utile d'employer la surface qui représente la relation entre les mêmes variables pour un système composé de parties dont les phases sont différentes mais coexistantes. On peut supposer qu'elles sont stables, au moins par rapport aux phases adjacentes ; autrement le cas serait sans intérêt. Le point qui représentera l'état du système complexe sera évidemment placé au centre de gravité de masses égales à celle des différentes parties du système et placées aux points représentant les phases de chacune de ces parties. On pourra donc en partant des surfaces qui représentent les propriétés des corps homogènes, et que l'on appellera les surfaces primitives,

construire la surface représentant des systèmes non homogènes en équilibre. Cette surface peut être appelée secondaire ou dérivée. Elle sera, en général, composée de plusieurs parties ou nappes. Les nappes représentant une combinaison de deux phases peuvent s'obtenir en faisant rouler un plan doublement tangent sur les surfaces primitives. La région de l'enveloppe de ses positions successives qui est comprise entre les courbes tracées par les points de contact appartient à la surface dérivée. Quand la surface primitive a un plan triplement tangent, ou d'ordre supérieur, le triangle formé sur le plan tangent en joignant les points de contact, ou le plus petit polygone convexe qui renferme tous les points de contact fait partie de la surface dérivée et représente des systèmes composés de trois phases ou d'un plus grand nombre.

Sur l'ensemble de la surface thermodynamique ainsi construite pour une pression positive et une température quelconque, la partie la plus importante est celle qui correspond aux plus faibles valeurs de ζ pour chaque valeur de m_1, m_2, m_3. L'état d'un système représenté par un point de cette partie de la surface est tel qu'il n'y aurait aucune dissipation d'énergie possible si le système était enfermé dans une enveloppe rigide, imperméable à la fois à la matière et à la chaleur; et l'état de tout système composé de S_1, S_2, S_3 dans des proportions quelconques pour lequel la dissipation de l'énergie est complète, au moins en ce qui concerne les transformations intérieures (c'est-à-dire dans les conditions correspondant à l'enveloppe ci-dessus) serait représenté par un point de la région considérée de la surface $m\zeta$ pour la pression et la température du système. On peut donc, pour abréger, appeler cette région de la surface, la *surface d'énergie dissipée*. Il est évident qu'elle forme une

nappe continue dont la projection sur le plan des XY coïncide avec le triangle P_1, P_2, P_3 (excepté si la pression, pour laquelle la surface $m\zeta$ est construite, est négative ; dans ce cas, il n'y a plus de surface d'énergie dissipée), que la surface n'a nulle part sa convexité tournée vers le haut et que les états qu'elle représente ne sont dans aucun cas instables.

Les propriétés générales des lignes $m\zeta$ pour deux substances constituantes sont tellement semblables qu'il n'y a pas lieu d'en faire une étude séparée. On va maintenant faire voir les services que ces surfaces et ces lignes peuvent rendre par la discussion de quelques cas particuliers.

Trois phases coexistantes de deux substances constituantes peuvent être représentées par les points A, B, C de la figure 1 dans laquelle ζ est compté en s'élevant vers le haut de la page à partir de la ligne $P_1 P_2$, m_1 vers la gauche à partir de $P_1 Q_1$ et m_2 vers la droite à partir de $P_1 Q_1$. On prend $P_1 P_2$ égale à l'unité. Les portions de ces courbes auxquelles les points appartiennent sont dessinées sur la figure et désignées par les symboles (A) (B) (C). On peut, pour la facilité du langage, parler de ces portions comme de courbes séparées, sans rien affirmer de leur continuité possible dans les parties de la figure éloignées de la tangente commune AC. La ligne d'énergie dissipée contient la ligne droite AC et des portions des courbes primitives (A) et (C). Étudions d'abord comment la figure sera modifiée pendant que la pression reste constante. Si la température éprouve un accroissement

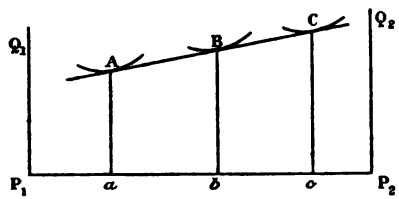

Fig. 1.

dt, une ordonnée dont la position est déterminée éprouvera un accroissement $\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_{pm} dt$ ou $-\eta dt$. (Le lecteur se rendra facilement compte par lui-même que cela est aussi bien vrai des ordonnées de la ligne secondaire AC que des courbes primitives.) Si l'on appelle η' l'entropie de la phase représentée par le point B, considéré comme appartenant à la courbe B, et par η'' l'entropie de l'état composé formé des mêmes matières considéré comme appartenant à la tangente aux courbes (A) et (C), $t(\eta' - \eta'')$ indiquera la quantité de chaleur dégagée par l'unité de matière, passant du premier de ces états au second. Si cette quantité est positive, une élévation de température amènera évidemment une partie de la courbe B à passer sous la tangente de (A) et (C) qui ne fera plus partie de la ligne d'énergie dissipée. Cette ligne comprendra alors des portions des trois courbes (A), (B), (C) et des tangentes de (A) à (B), de (B) à (C). Par contre, un abaissement de température fera passer la courbe (B) entièrement au-dessus de la tangente de (A) et (C), de sorte que toutes les phases analogues à celles représentées par B seront instables. Si $t(\eta - \eta')$ est négatif, les mêmes effets seront produits par des variations inverses de la température.

L'effet d'un changement de pression à température constante pourra être reconnu par un procédé tout à fait semblable. La variation de l'ordonnée aura pour expression $\left(\frac{d\zeta}{dp}\right) t, m$ ou $v\, d\, p$. Par conséquent, si le volume d'une phase homogène représentée par le point B est plus grand que le volume de la même matière répartie entre les phases A et C, un accroissement de pression donnera un diagramme montrant que toutes les phases de la nature de B sont

instables, et une diminution de pression donnera un diagramme indiquant la stabilité des deux couples de phases coexistantes, dont une est dans les deux cas de la nature de la phase B. Quand la relation des volumes est l'inverse de celle qui vient d'être admise, les mêmes résultats seront obtenus par des variations inverses de la pression.

Quand on a quatre phases coexistantes de trois constituants, il y a deux cas à distinguer. Dans le premier cas, l'un des points de contact de la surface primitive avec le plan quadruplement tangent se trouve à l'intérieur du triangle formé en joignant les trois autres points ; dans le second cas, les quatre points peuvent être réunis de façon à former un quadrilatère sans angles rentrants. La figure 2 représente la projection sur le plan des X. Y. (dans lequel m_1 m_2 m_n sont mesurés) d'une partie de la surface d'énergie dissipée quand un des points de contact D tombe à l'intérieur du triangle formé par les trois autres A. B. C. Cette surface comprend le triangle A B C dans le plan quadruplement tangent, des portions des trois nappes des surfaces primitives E A F, G B I, H C K et des portions des trois surfaces développables engendrées par un plan tangent roulant sur chaque couple de ces nappes des surfaces primitives; ces surfaces développables sont représentées sur la figure par des surfaces hachées, dont les hachures sont parallèles aux génératrices de la surface. Un point à l'intérieur du triangle A B C représente un système dont la matière est répartie en général entre trois ou quatre phases différentes, d'une manière qui n'est pas entière-

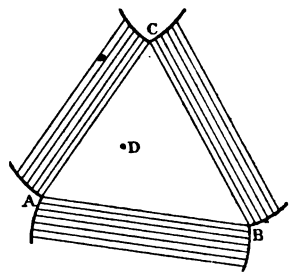

Fig. 2.

ment déterminée par la position du point (les quantités de matière de chacune de ces phases sont telles que si elles étaient placées aux points correspondants A, B, C, D, leur centre de gravité serait à ce point qui représenterait la masse totale). Un semblable système maintenu à pression et température constante serait dans un état d'équilibre indifférent. Un point des surfaces développables représente un système divisé en deux phases coexistantes définies par les extrémités de la génératrice passant par ce point. Un point de la surface primitive représente naturellement un système homogène.

Pour déterminer l'effet d'un changement de température à pression constante sur l'allure générale de la surface d'énergie dissipée, il faut savoir s'il y a de la chaleur absorbée ou dégagée quand une certaine quantité de matière passe de la phase représentée par le point D sur *la surface primitive* à l'état complexe composé de trois phases A. B. C. et représenté par le même point D. S'il y a absorption de chaleur, une élévation de température amènera la nappe D (c'est-à-dire la nappe de la surface primitive à laquelle le point D appartient) à s'éloigner du plan tangent commun aux trois autres nappes et à se trouver ainsi complètement au-dessus de lui ; un abaissement de température amènera une partie de la nappe (D) à traverser le plan tangent aux autres nappes. Les mêmes effets seront produits par des changements contraires de température quand il y a de la chaleur dégagée dans le passage d'une certaine quantité de matière de l'état homogène à l'état complexe mentionné ci-dessus.

De même, pour déterminer l'effet d'un changement de pression à température constante, il faut savoir si le volume de la phase homogène représenté par (D) est plus grand ou plus petit que le volume de la même quan-

tité de matière répartie entre les phases A, B, C. Si la phase homogène a un plus grand volume, un accroissement de pression amènera la nappe D à se séparer du plan tangent aux autres nappes, et une diminution de pression amènera une partie de la nappe (D) à traverser au-dessous du plan tangent. Les mêmes effets seront produits par des variations inverses de la pression si la phase homogène a le plus petit volume. Tout cela résulte de considérations analogues à celles qui ont été développées dans le cas analogue de deux substances constituantes.

Quand la nappe D s'élève au-dessus du plan tangent aux autres nappes, l'allure générale de la surface d'énergie dissipée n'est pas modifiée, sauf par la disparition du point D. Mais si la nappe D traverse au-dessous du plan tangent aux autres nappes, la surface d'énergie dissipée prend la forme indiquée par la figure 3. Elle comprend des portions des quatre nappes primitives, des portions des six surfaces développables formées par des plans doublement tangents roulant sur ces nappes prises deux à deux et des portions des trois plans tangents à ces nappes prises trois à trois, la nappe D étant toujours l'une de ces trois.

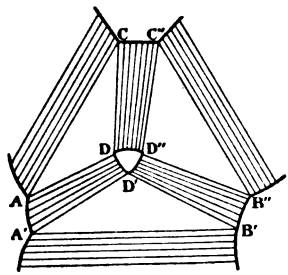

Fig. 3.

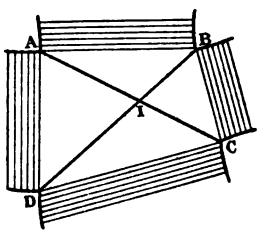

Fig. 4.

Quand les points de contact avec le plan tangent quadruple qui représente les quatre phases coexistantes peuvent être réunis de façon à former un quadrilatère A B C D

sans angle rentrant (fig. 4), la surface d'énergie dissipée comprendra ce quadrilatère plan, des portions des quatre nappes primitives qui lui sont tangentes et des portions de quatre surfaces développables obtenues par le roulement d'un plan doublement tangent sur quatre paires de ces nappes à partir des quatre côtés du quadrilatère.

Pour déterminer l'effet général d'une variation de température sur la surface d'énergie dissipée, considérons les états complexes représentés par le point I à l'intersection des diagonales du quadrilatère. Parmi ces états (qui tous se rapportent à la même quantité de matière), il en est un qui est composé des phases A et C et un autre qui est composé des phases B et D. Si l'entropie du premier de ces états est plus grande que celle du second (c'est-à-dire s'il y a de la chaleur dégagée dans le passage du premier de ces états au second à pression et température constantes), ce que l'on peut supposer sans restreindre la généralité du problème, une élévation de température à pression constante amènera les plans tangents triples à (B), (D), (A) et à (B), (D), (C) à s'élever au voisinage du point I au-dessus des plans tangents triples à (A), (C), (B) et (A), (C), (D). La surface d'énergie dissipée prendra alors la forme indiquée sur la figure 5 dans laquelle il y a deux triangles plans et cinq surfaces développables en outre des quatre nappes primitives. Une diminution de température donnera à la surface d'énergie dissipée une forme différente, mais dont l'allure générale sera la même. Le quadrilatère ABCD, dans ce cas, se brisera en deux triangles autour de la

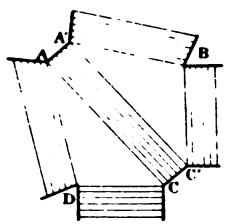

Fig. 5.

génératrice BD. Les effets produits par une variation de pression à température constante amèneront, bien entendu, des effets semblables à ceux qui viennent d'être décrits. En considérant les différences de volume, au lieu des différences d'entropie, des deux états représentés par le point I dans le plan tangent quadruple, on pourra préciser les effets dus à une augmentation ou une diminution de pression.

On doit remarquer que les points de contact du plan tangent quadruple avec les surfaces primitives peuvent se trouver en des points isolés ou sur des courbes terminales appartenant à ces surfaces. De même dans le cas de deux substances constituantes, les points de contact de la ligne triplement tangente peuvent se trouver en des points terminaux appartenant aux courbes primitives. Il n'y a pas lieu de traiter à part ces cas particuliers, car les modifications à apporter à la discussion précédente sont tout à fait évidentes. Dans les applications ultérieures de cette méthode géométrique, on laissera au lecteur le soin de faire lui-même les limitations ou modifications nécessaires dans les cas semblables.

La condition relative aux variations simultanées de pression et de température nécessaire pour que la coexistence de quatre phases de trois constituants, ou de trois phases de deux constituants reste possible, a été déjà établie par des procédés purement analytiques [Voir équation (129)].

Considérons maintenant le cas de deux phases coexistantes de même composition et en premier lieu celui où le nombre des constituants est deux. Les phases coexistantes, si chacune d'elles peut présenter une composition variable, seront représentées par le point de contact de deux courbes. Une des courbes, en général, sera au-des-

sous de l'autre, excepté au point de contact. Donc quand la température et la pression restent constantes, une des phases ne peut changer de composition sans devenir instable, tandis que l'autre restera stable si la proportion de l'un ou de l'autre de ses constituants est augmentée. En faisant varier la pression ou la température, on pourra amener la courbe supérieure à couper la courbe inférieure, ou à s'élever entièrement au-dessus d'elle. (En comparant les volumes ou les entropies des phases coexistantes, on déterminera facilement l'effet produit par un accroissement de température ou de pression.) Par suite, les température et pression, pour lesquelles deux phases coexistantes ont la même composition, forment la limite des pressions et températures pour lesquelles la coexistence de ces phases est possible. Il faut remarquer que lorsque l'on franchit cette limite de pression et de température, le couple de phases coexistantes ne devient pas seulement instable comme les couples de triplets de phases coexistantes précédemment étudiées, mais la coexistence de semblables phases cesse d'exister. Le même résultat a déjà été établi analytiquement page 72.

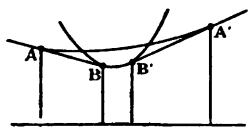

Fig. 6.

Mais du côté de la limite où la coexistence des phases est possible, il y aura deux couples de phases coexistantes pour une même valeur de t et p, comme on le voit sur la figure 6. Si la courbe AA′ représente une vapeur et la courbe BB′ un liquide, un liquide représenté par B peut exister en contact avec une vapeur A et, aux mêmes température et pression, un liquide B′ en contact avec une vapeur A′. Si on compare la composition de ces phases, on voit que dans un cas la vapeur est plus riche que le liquide en un

certain constituant et plus pauvre dans l'autre cas. Donc si ces liquides sont soumis à l'ébullition, leur composition variera en sens inverse. Si l'ébullition est prolongée à pression constante, la température s'élèvera au fur et à mesure que leur composition se rapprochera et la courbe BB′ s'élèvera *par rapport* à la courbe AA′, jusqu'à ce que les courbes soient tangentes entre elles. A ce moment les compositions des deux liquides seront identiques ainsi que celles des vapeurs qu'ils émettent. La composition chimique et la valeur de ζ par unité de masse seront les mêmes pour la vapeur que pour le liquide. Mais si la courbe BB′ (celle qui a le plus petit rayon de courbure) représente la vapeur et AA′ le liquide, l'effet de l'ébullition sera d'éloigner de plus en plus la composition des liquides A et A′. Dans ce cas, les relations indiquées sur la figure se vérifieront pour une température plus élevée que celle pour laquelle (sous la même pression) les courbes sont tangentes entre elles.

Quand deux phases coexistantes de trois substances constituantes ont la même composition, elles sont représentées par le point de contact de deux nappes de la surface primitive. Si ces nappes ne se coupent pas au point de contact, le cas est tout à fait semblable à celui qui vient d'être étudié. La nappe supérieure en dehors du point de contact représente des états instables. Si la température ou la pression sont modifiées de façon à ce qu'une partie de la nappe supérieure traverse la nappe inférieure, les points de contact du plan doublement tangent roulant sur les deux nappes décrira sur chacune d'elles une courbe fermée, et la surface d'énergie dissipée comprendra une portion de chacune des nappes des surfaces primitives réunies par une surface développable annulaire.

Si la nappe, dont le rayon de courbure est le plus petit, représente un liquide et l'autre nappe une vapeur, le point d'ébullition pour une pression donnée sera un maximum, et la tension de la vapeur saturée pour une température donnée sera un minimum, quand le liquide et la vapeur coexistants ont la même composition.

Mais si les deux nappes construites pour la pression et la température auxquelles les deux phases ont la même composition, se coupent au point de contact, l'ensemble de la surface primitive présentera en général, comme on le voit ci-dessous, quatre sillons rentrants rayonnant à partir du point de contact, sur chacun desquels on peut étendre une surface développable engendrée par le roulement d'un plan bitangent. Les différentes parties de la surface d'énergie dissipée au voisinage du point de contact sont représentées sur la figure 7 ; ATB, ETF sont des portions d'une nappe de la surface primitive et CTD, GTH sont des portions de l'autre. Elles sont réunies par les surfaces développables BTC, DTE, FTG, HTA. On peut maintenant amener l'une ou l'autre des nappes à pénétrer dans l'autre par une variation convenable de la pression ou de la température. Si la nappe à laquelle ATB et ETF appartiennent est celle qui plonge par rapport à l'autre, ces portions de la surface d'énergie dissipée se réuniront en une seule, en même temps que les surfaces développables BTC et DTE, FTG et HTA. (Les lignes CTD, BTE, ATF, HTG

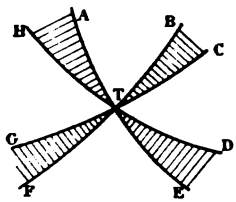

Fig. 7.

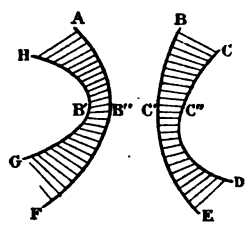

Fig. 8.

se sépareront l'une de l'autre au point T, chacune d'elles formant une courbe continue.) Mais si, au contraire, la nappe qui plonge par rapport à l'autre est celle à laquelle CTD et GTH appartiennent, alors ces portions de surface se réuniront ensemble sur la surface d'énergie dissipée, ainsi que les surfaces développables BTC et ATH, DTE et FTG.

Il est évident que ce cas ne correspond pas à un maximum ou un minimum de température pour des phases coexistant sous pression constante ni à un maximum ou un minimum de pression pour des phases coexistant à température constante.

Un autre cas intéressant est celui dans lequel la composition de l'une des trois phases coexistantes est telle qu'elle puisse être produite par la réunion des deux autres. Dans ce cas, les surfaces primitives doivent être tangentes à un même plan en trois points situés en ligne droite. Appelons les parties des surfaces primitives auxquelles ces trois points appartiennent, nappe (A), nappe (B), nappe (C), (C) indiquant celle qui occupe la position intermédiaire. La nappe C est évidemment tangente à la surface développable déterminée par A et B; elle peut ou non couper cette surface à son point de contact. Si elle ne la coupe pas, elle doit se trouver au-dessus de la surface développable (à moins qu'elle représente un état instable par rapport aux changements continus) et la surface d'énergie dissipée sera formée d'une partie des nappes primitives (A) et (B), de la surface développable et du seul point de la surface C où celle-ci rencontre la surface développable. Si maintenant la pression ou la température change de façon à ce que la nappe (C) s'élève au-dessus de la surface développable appuyée sur les nappes (A) et (B), la surface d'énergie dissipée ne sera modifiée dans son allure générale que

par la disparition du point C. Mais si la température ou la pression est modifiée de façon à ce qu'une partie de la nappe (C) pénètre à travers la surface développable appuyée sur A et B, la surface d'énergie dissipée aura la forme indiquée par la figure 9. Elle comprendra deux triangles plans ABC et A'B'C'; une partie de chacune des nappes (A) et (B) représentées sur la figure par les espaces à gauche de aAA'a' et bBB'b'; une petite partie CC' de la nappe (C) et les surfaces développables appuyées sur ces nappes prises deux à deux ACC'A BCC'B', aABb, a'A'B'b', les deux dernières étant deux portions de la même surface développable.

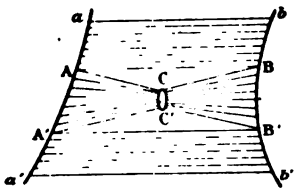

Fig. 9.

Mais si la surface primitive est prise à une température et une pression telle qu'elle ait ses trois points de contact avec un même plan en ligne droite, et que la nappe (C) (qui a la position moyenne) coupe à son point de contact avec le plan tangent triple la surface développable appuyée sur les deux autres nappes (A) et (B), la surface d'énergie dissipée ne comprendra pas la surface développable, mais sera composée de portions des trois surfaces primitives et de deux surfaces développables appuyées l'une sur (A) et (C), l'autre sur (B) et (C). Ces surfaces se coupent l'une l'autre au point de contact de (C) avec le plan tangent triple ; ce point divise la portion de cette nappe qui appartient à la surface d'énergie dissipée en deux parties. Si maintenant la température ou la pression sont modifiées de façon à faire descendre la nappe (C) par rapport à la surface développable appuyée sur A et B, la seule modification dans l'allure générale de la surface d'énergie dissipée sera que les surfaces

développables appuyées sur A et C, B et C se sépareront l'une de l'autre et les deux parties de la nappe (C) se réuniront en une seule. Mais un changement de sens contraire donnera une surface d'énergie dissipée telle que celle représentée figure 10, formée de deux triangles plans ABC, A'B'C' appartenant aux plans tangents triples, une portion de la nappe A à gauche de la ligne aAA'a' deux portions séparées bBCp et b'B'C'p' de la surface développable appuyée sur B et C et la portion A'ABB' de la surface développable appuyée sur (A) et (B).

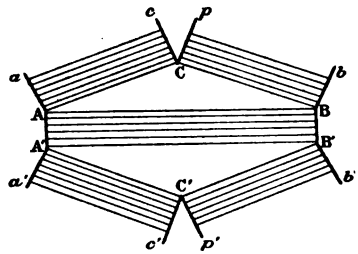

Fig. 10.

Il résulte de ces relations géométriques que, en général, la température de trois phases coexistantes est maxima ou minima à pression constante, et la pression de trois phases coexistantes est maxima ou minima à température constante, quand la composition des trois phases coexistantes est telle que l'une puisse être formée par combinaison des deux autres. Ce résultat a été obtenu analytiquement page 73.

Les exemples précédents suffisent pour faire comprendre les services que peuvent rendre les courbes et les surfaces $m\zeta$. Les propriétés physiques que définit la nature de la surface d'énergie dissipée n'ont été mentionnées qu'incidemment, car elles sont beaucoup plus clairement exprimées par les diagrammes qu'elles ne pourraient l'être par des mots. On remarquera que la connaissance des lignes qui séparent les diverses régions de la surface d'énergie dissipée et celle des directions des génératrices des surfaces développables *projetées*

sur le plan xy, est suffisante, sans connaître la forme de la surface $m\zeta$ dans l'espace, pour déterminer (en ce qui concerne la quantité et la composition des masses formées) les combinaisons et décompositions, les changements d'état d'agrégation qu'éprouvent les substances mises en présence à la température et la pression auxquelles se rapportent les projections des lignes de la surface, à condition cependant que ces transformations ne soient pas empêchées par des résistances passives.

Phases critiques.

Il a été établi par l'expérience que la transformation de deux états coexistants d'une même substance sont parfois limitées dans une direction déterminée par un état final pour lequel la distinction entre les deux états coexistants disparaît (1).

Cet état a été appelé l'*état critique*. Des propriétés semblables sont sans doute présentées par des combinaisons dont la composition peut varier sans changement de pression ni de température. Car si à une température et une pression données deux liquides sont capables de former un mélange stable dans un certain rapport m_1 à m_2 plus petit que a, et un autre dans un rapport plus grand que b, a et b étant la valeur de ce rapport pour deux phases coexistantes, si en outre chacun d'eux peut se mêler en toute proportion avec un troisième et si enfin de petites quantités du premier et du second peuvent avec une grande quantité du troisième donner un mélange stable, il est facile de voir que deux mélanges

---

(1) Voir Dr Andrews, *Sur la continuité des états gazeux et liquides de la matière*, Phil. Trans. t. 159, p. 575.

coexistants de ces trois liquides peuvent changer de composition, la pression et la température restant constantes, depuis les phases initiales dans lesquelles la quantité du troisième liquide est nulle, jusqu'à une phase terminale pour laquelle la distinction des deux phases disparaît.

En général, on peut définir une phase *critique*, celle pour laquelle la distinction de deux phases coexistantes disparaît. On peut supposer ces phases stables par rapport à leurs variations progressives, car bien que des relations, à certains points de vue analogues, puissent être supposées exister entre des phases instables par rapport à leurs variations progressives, la discussion de semblables cas serait dépourvue d'intérêt. Mais si les phases coexistantes et la phase critique ne sont instables que par rapport à la formation de phases entièrement différentes de la phase critique et de ses phases adjacentes, la possibilité des changements résultant de cette instabilité n'intervient aucunement dans les relations entre la phase critique et ses phases adjacentes ; il n'y a pas à en tenir compte dans l'étude théorique de ces relations, bien qu'elles puissent empêcher la réalisation expérimentale des phases considérées. Pour abréger, dans la discussion suivante, les phases voisines de la phase critique seront dites stables si elles ne sont instables que par rapport à la formation de phases entièrement différentes de celles qui sont voisines de la phase critique.

Voyons d'abord le nombre de changements indépendants que peut éprouver une phase critique (pendant qu'elle reste telle). Si l'on appelle n le nombre des constituants indépendants, une paire de phases coexistantes pourra éprouver n changements indépendants qui pourront être définis par les variations de n des gran-

deurs t, p, $\mu_1 \ldots \mu_n$. Si on limite ces changements en donnant à $n - 1$ de ces grandeurs des valeurs constantes, égales à celles qu'elles ont pour une certaine phase critique, on obtiendra une série linéaire[1] de couples de phases coexistantes se terminant à la phase critique. Si maintenant on fait varier infiniment peu la valeur de ces $n - 1$ grandeurs, on aura pour la nouvelle série de ces grandeurs, laissées constantes, une nouvelle série de couples de phases coexistantes. Pour chaque couple de phases de la première série, il en existera dans la seconde série qui seront infiniment peu différentes des premières et réciproquement, par conséquent la seconde série de phases doit se terminer à une phase critique qui diffère, mais seulement infiniment peu de la première. On voit donc que si l'on fait varier arbitrairement les valeurs de $n - 1$ des quantités $t, p, \mu_1, \mu_2 \ldots \mu_n$ en tant que déterminées par une phase critique, on obtiendra une, et seulement une phase critique pour chaque groupe des valeurs ainsi modifiées. C'est-à-dire qu'une phase critique est capable d'éprouver $n - 1$ variations indépendantes.

Les quantités t, p, $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_n$ ont les mêmes valeurs dans deux phases coexistantes, mais le rapport des quantités η, v, $m_1 \ldots m_2 \ldots m_n$ est en général différent dans les deux phases. Ou, si pour plus de commodité on compare des volumes égaux des deux phases (ce qui n'apporte aucune restriction à la généralité du problème), les quantités η, m_1, $m_2 \ldots m_n$ auront en général des valeurs différentes dans les deux phases coexistantes. Appliquant ceci à des phases coexistantes infiniment voisines de la phase critique, on voit que dans le voisi-

(1) Ce terme est employé pour définir une série de valeurs ayant un *seul* degré d'extension.

nage immédiat d'une phase critique, si les valeurs de n des quantités $t, p, \mu_1 \ldots \mu_n$ sont regardées comme constantes (ainsi que v) les variations d'une quelconque des autres seront infiniment petites par rapport aux variations des quantités $\eta, m_1 \ldots m_n$. Cette condition que l'on peut écrire sous la forme

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{t,\, v,\, \mu \ldots \mu_{n-1}} = 0 \qquad (200)$$

caractérise comme on l'a vu (page 181) les limites qui séparent les phases stables des phases instables par rapport aux changements continus.

En fait, si on donne aux quantités t, $\mu_1 \ldots \mu_{n-1}$ des valeurs constantes déterminées par une paire de phases coexistantes et à $\frac{m_n}{v}$ une série de valeurs croissant depuis la moindre jusqu'à la plus élevée des valeurs qu'elle possède dans les deux phases coexistantes, on déterminera une série linéaire de phases qui réunit les deux phases données. Pour l'une des phases de cette série, μ_n, qui a la même valeur dans les deux phases coexistantes, mais une valeur variable d'un terme à l'autre de la série, (car s'il avait la même valeur, ce qui est théoriquement peu probable, toutes ces phases seraient coexistantes), devra être une fonction décroissante de $\frac{m_n}{v}$ ou de m_n, si v est supposé constant. Donc cette série doit contenir des phases qui sont instables par rapport aux changements continus (voir page 91). Et comme un semblable couple de phases coexistantes peut être pris aussi près qu'on le voudra d'une phase critique, les phases instables (par rapport aux changements continus) doivent approcher infiniment près de cette phase.

Les phases critiques ont des propriétés semblables en ce qui concerne la stabilité par rapport aux changements discontinus. Car, puisque toute phase stable qui possède une phase coexistante, se trouve sur la limite qui sépare les phases stables des phases instables, la même chose doit être vraie de toute phase critique stable. (On peut en dire autant des phases critiques qui sont instables par rapport aux changements discontinus, si on laisse de côté l'aptitude à l'espèce particulière de changements discontinus, par rapport auxquels la phase critique est instable.)

La série linéaire de phases, déterminées en donnant à n des quantités t, p, $\mu_1 \ldots \mu_n$ les valeurs constantes qu'elles possèdent dans une paire de phases coexistantes, est composée de phases instables dans la région intermédiaire entre les phases coexistantes et de phases stables dans la région extérieure. Par suite, si l'on fait varier une phase critique de manière à ce que n des quantités t, p, $\mu_1 \ldots \mu_n$ restent constantes, elle restera dans un état de stabilité à la fois par rapport aux changements continus et discontinus. Donc μ_n est une fonction croissante de m_n quand t, p, $\mu_1 \ldots \mu_{n-1}$ ont les valeurs constantes déterminées par une phase critique donnée. Mais comme l'équation (200) est exacte pour la phase critique, les suivantes doivent aussi l'être pour la même phase.

$$\left(\frac{d^2\mu_n}{(dm_n)^2}\right)_{t,\,p,\,\mu_1 \ldots \mu_{n-1}} = 0 \qquad (201)$$

$$\left(\frac{d^3\mu_n}{dm_n^3}\right)_{t,\,p,\,\mu_1 \ldots \mu_{n-1}} \geqq 0 \qquad (202)$$

Si c'est le signe d'égalité qui est vérifié dans la dernière équation, il y aura d'autres conditions également

vérifiées s'appliquant à des coefficients différentiels d'ordre supérieur.

Les équations (200) et (201) peuvent, d'une façon générale, être appelées les équations des phases critiques. Il est évident qu'il ne peut exister que deux équations indépendantes de cette nature, puisque une phase critique comporte $n - 1$ variations indépendantes.

On n'est pas cependant absolument certain que l'équation (200) soit toujours satisfaite par une phase critique, car il est possible que le dénominateur de la fraction s'annule aussi bien que le numérateur pour un changement infiniment petit de la phase dans laquelle les quantités indiquées restent constantes. Dans ce cas, on peut supposer que l'indice n se rapporte à une substance constituante différente, ou employer un autre coefficient différentiel de la même forme générale (tels que ceux indiqués page 96, pour caractériser les limites de stabilité par rapport aux changements continus), en faisant les changements correspondants dans (201) et (202). On peut être certain que quelques-unes des formules ainsi établies ne se trouveront pas en défaut. Mais pour suivre une marche parfaitement rigoureuse, il est préférable de prendre η, v, $m_1 \ldots m_n$ comme variables indépendantes. La condition que la phase peut être modifiée sans faire varier aucune des quantités t, $\mu_1 \ldots \mu_n$ sera alors exprimée par l'équation

$$R_{n+1} = 0 \qquad (203)$$

dans laquelle R_{n+1} indique le même déterminant qu'à la page 90. Pour obtenir la seconde équation caractéristique des phases critiques on remarquera que puisqu'une phase critique ne peut pas devenir instable quand elle change de façon à ce que n des quantités t, p,

sous de l'autre, excepté au point de contact. Donc quand la température et la pression restent constantes, une des phases ne peut changer de composition sans devenir instable, tandis que l'autre restera stable si la proportion de l'un ou de l'autre de ses constituants est augmentée. En faisant varier la pression ou la température, on pourra amener la courbe supérieure à couper la courbe inférieure, ou à s'élever entièrement au-dessus d'elle. (En comparant les volumes ou les entropies des phases coexistantes, on déterminera facilement l'effet produit par un accroissement de température ou de pression.) Par suite, les température et pression, pour lesquelles deux phases coexistantes ont la même composition, forment la limite des pressions et températures pour lesquelles la coexistence de ces phases est possible. Il faut remarquer que lorsque l'on franchit cette limite de pression et de température, le couple de phases coexistantes ne devient pas seulement instable comme les couples de triplets de phases coexistantes précédemment étudiées, mais la coexistence de semblables phases cesse d'exister. Le même résultat a déjà été établi analytiquement page 72.

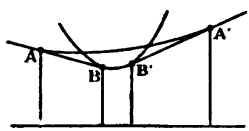

Fig. 6.

Mais du côté de la limite où la coexistence des phases est possible, il y aura deux couples de phases coexistantes pour une même valeur de t et p, comme on le voit sur la figure 6. Si la courbe AA′ représente une vapeur et la courbe BB′ un liquide, un liquide représenté par B peut exister en contact avec une vapeur A et, aux mêmes température et pression, un liquide B′ en contact avec une vapeur A′. Si on compare la composition de ces phases, on voit que dans un cas la vapeur est plus riche que le liquide en un

certain constituant et plus pauvre dans l'autre cas. Donc si ces liquides sont soumis à l'ébullition, leur composition variera en sens inverse. Si l'ébullition est prolongée à pression constante, la température s'élèvera au fur et à mesure que leur composition se rapprochera et la courbe BB′ s'élèvera *par rapport* à la courbe AA′, jusqu'à ce que les courbes soient tangentes entre elles. A ce moment les compositions des deux liquides seront identiques ainsi que celles des vapeurs qu'ils émettent. La composition chimique et la valeur de ζ par unité de masse seront les mêmes pour la vapeur que pour le liquide. Mais si la courbe BB′ (celle qui a le plus petit rayon de courbure) représente la vapeur et AA′ le liquide, l'effet de l'ébullition sera d'éloigner de plus en plus la composition des liquides A et A′. Dans ce cas, les relations indiquées sur la figure se vérifieront pour une température plus élevée que celle pour laquelle (sous la même pression) les courbes sont tangentes entre elles.

Quand deux phases coexistantes de trois substances constituantes ont la même composition, elles sont représentées par le point de contact de deux nappes de la surface primitive. Si ces nappes ne se coupent pas au point de contact, le cas est tout à fait semblable à celui qui vient d'être étudié. La nappe supérieure en dehors du point de contact représente des états instables. Si la température ou la pression sont modifiées de façon à ce qu'une partie de la nappe supérieure traverse la nappe inférieure, les points de contact du plan doublement tangent roulant sur les deux nappes décrira sur chacune d'elles une courbe fermée, et la surface d'énergie dissipée comprendra une portion de chacune des nappes des surfaces primitives réunies par une surface développable annulaire.

néral, la masse à cesser d'être homogène. La condition qui doit être remplie par rapport à $d\eta$, dv, dm ... dm_n pour que ni le changement indiqué ni son inverse ne détruisent l'homogénéité de la masse est obtenue en égalant à zéro les expressions ci-dessus.

Si l'on considère le changement d'état de la masse (supposée restée dans un état d'énergie dissipée) comme déterminée par des valeurs arbitraires de $n + 1$ des différentiels dt, dp, $d\mu_1$ ... $d\mu_n$, le cas serait entièrement différent. Car si la masse cesse d'être homogène, elle se divisera en deux phases coexistantes et par rapport à celle-ci n seulement des quantités t, p, μ_1 ... μ_n seront indépendantes.

Donc, pour des changements arbitraires de $n + 1$ de ces quantités, la masse restera, en général, homogène.

Mais si, au lieu d'admettre que la masse reste dans une situation d'énergie dissipée, on suppose qu'elle reste homogène, il est facile de montrer qu'à certaines valeurs de $n + 1$ des différentielles ci-dessus correspondront trois phases différentes, dont l'une est stable par rapport à la fois aux changements continus et aux changements discontinus; la seconde est stable par rapport au premier et instable par rapport au second, et la troisième est instable par rapport à ces deux espèces de changement.

En général, cependant, si n des quantités, p, t, μ_1, μ_n ou n fonctions arbitraires de ces quantités, ont la même valeur constante que dans une phase critique, la série linéaire de phases ainsi définie sera stable, au moins au voisinage de la phase critique. Mais si moins de n de ces quantités ou de n fonctions de ces quantités, en même temps que certaines des quantités η, v, μ_1 ... m_1 ou certaines fonctions arbitraires de ces dernières ont les mêmes valeurs que dans la phase critique, de manière

à déterminer une série linéaire de phases, la différentielle de R $n + 1$ dans une semblable série ne s'annulera généralement pas pour la phase critique, de telle sorte qu'en général une partie de la série sera instable. Comme exemple de ces relations, on peut envisager séparément les deux cas dans lesquels $n = 1$ et $n = 2$. Si une masse de composition invariable est dans un état critique, on peut maintenir son volume constant et détruire son homogénéité en faisant varier son entropie (c'est-à-dire en ajoutant ou en enlevant de la chaleur — probablement la dernière opération). Ou bien l'on peut laisser son entropie constante et détruire son homogénéité par un changement de volume. Mais si on laisse la pression constante, on ne peut pas détruire l'homogénéité par une action calorifique ; pas plus que si on laisse la température constante, on ne peut détruire l'homogénéité par une action mécanique.

Quand une masse, composée de deux constituants indépendamment variables, se trouve dans une phase critique et que, soit son volume, soit sa pression reste constant, son homogénéité peut disparaître par le fait d'un changement d'entropie ou de température. Ou si l'on maintient constante soit l'entropie, soit la température, son homogénéité peut disparaître sous l'action d'un changement de volume ou de pression. Dans ces deux cas, l'on admet que la quantité totale des constituants reste invariable. Mais si l'on suppose que la pression et la température soient à la fois maintenues constantes, la masse restera homogène, même si la proportion des constituants est changée. Ou si un système est composé de deux phases coexistantes dont l'une soit une phase critique contenant deux constituants indépendamment variables et que, soit la température, soit la pression du système, reste constante, il ne sera possible

ni par l'emploi de procédés thermiques ou mécaniques, ni par des changements de la quantité des constituants d'amener la phase critique à se dédoubler en une paire de phases coexistantes, de façon à donner trois phases coexistantes dans l'ensemble du système. Les conclusions formulées dans ce paragraphe et le précédent ne s'appliquent qu'à des changements infiniment petits [1].

Sur la valeur des potentiels quand la quantité d'un des constituants est très petite.

Si on applique l'équation (97) à une masse homogène ayant deux constituants indépendamment variables S_1 et S_2, et que l'on fasse t, p et m_1 constants on a

$$m_1\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)_{tpm_1} + m_2\left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{tpm_1} = 0 \qquad (210)$$

par suite pour $m_2 = o$, soit

$$\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)_{tpm_1} = 0 \qquad (211)$$

soit

$$\left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{tpm_1} = \infty \qquad (212)$$

Or, quelle que puisse être la composition de la masse considérée, on peut toujours choisir la substance S_1, de telle sorte que la masse soit exclusivement composée de cette substance et que, par rapport à tout autre constituant variable, S_2 on ait $m_2 = o$. Mais l'équation (212) ne

---

(1) Un court extrait (qui est venu à la connaissance de l'auteur après l'impression de ce passage) d'un mémoire de M. Duclaux « *Sur la séparation des liquides mélangés* » pourra être consulté dans les *Comptes rendus*, t. 81 (1875), p. 815.

peut pas se vérifier d'une *façon générale* quand elle est ainsi appliquée. On peut facilement montrer (comme cela a été fait pour les potentiels aux pages 62 et 63) que la valeur d'un coefficient différentiel, pour une masse donnée semblable à (212), est indépendante, quand la substance S_2 (à laquelle μ_2 et m_2 se rapportent) est déterminée, de la substance particulière que l'on peut prendre comme l'autre constituant de la masse, de telle sorte que si l'équation (212) se vérifie quand la substance appelée S_1 a été choisie de telle sorte que $m_2 = o$, elle devrait encore le faire sans cette restriction, ce qui ne peut en général être le cas.

En fait, il est aisé de prouver directement que l'équation (211) sera vérifiée dans toute phase qui est stable par rapport aux changements continus et dans laquelle $m_2 = o$, *si m_2 peut également prendre des valeurs positives et négatives.* Car d'après (171), dans toute phase possédant cette espèce de stabilité, μ_1 est une fonction croissante de m_1 quand t, p, m_2 sont maintenus constants. Par suite, μ_1 prendra sa plus grande valeur quand la masse est entièrement composée de S_1, c'est-à-dire quand $m_2 = o$. Donc, si m_2 peut prendre également des valeurs positives et négatives, l'équation (211) se vérifiera pour $m_2 = o$. (Ceci résulte encore de la représentation géométrique des potentiels sur la courbe $m\zeta$. (Voir page 105.)

Mais si m_2 ne peut prendre que des valeurs positives, on peut seulement conclure des considérations précédentes que la valeur du coefficient différentiel dans (211) ne peut pas être positive. Il n'y a pas de raison non plus, si l'on considère la signification physique de ce cas, c'est-à-dire que l'accroissement de m_2 indique une addition à la masse en question d'une substance qu'elle ne contenait pas auparavant, pour supposer que ce coefficient différentiel soit généralement nul. Pour fixer les idées,

supposons que S_1 représente l'eau et S_2 un sel (soit le sel anhydre, soit un de ses hydrates particuliers). L'addition du sel à l'eau, précédemment en équilibre avec sa vapeur ou avec de la glace, détruira la possibilité d'un tel équilibre à la même température et la même pression. Le liquide dissoudra la glace ou condensera la vapeur mise en contact avec lui dans de telles circonstances. Cela montre que μ_1 (potentiel de l'eau dans la masse liquide) est diminué par l'addition du sel, quand la pression et la température sont maintenues constantes. Il semble n'y avoir aucune raison *a priori* pour supposer que le rapport de cette diminution du potentiel de l'eau à la quantité de sel ajoutée s'annule avec cette quantité. On doit plutôt penser que pour de petites quantités du sel, un effet de cette nature sera proportionnel à sa cause, c'est-à-dire que le coefficient différentiel de (211) aura une valeur finie négative pour une valeur infiniment petite de m_2. Cela est bien le cas de nombreuses solutions aqueuses d'après les expériences de Wüllner [1] sur les tensions de vapeur des solutions salines et d'après les expériences de Rüdorff [2] sur les points de congélation des mêmes solutions. Et, à moins d'avoir des preuves expérimentales que la supposition contraire se vérifie fréquemment, il ne semble pas déraisonnable d'admettre, comme une *loi générale*, que, lorsque m_2 s'annule sans pouvoir prendre de valeurs négatives, le coefficient différentiel dans (211) aura une valeur négative finie, et l'équation (212) se vérifiera dans ce cas. Mais il faut distinguer avec grand soin ce cas de celui dans lequel m_2 peut prendre des valeurs négatives; on peut de ce cas donner un exemple en prenant la solution d'un sel

(1) *Pog. An.*, t. 103 (1858), p. 529; t. 105 (1858), p. 85; t. 110 (1860), p. 564.
(2) *Pog. An.*, t. 114 (1864), p. 63.

dans l'eau. Dans ce but, soit S_1 un hydrate du sel qui peut cristalliser, et S_2 l'eau, et considérons un liquide composé exclusivement de S_1, à une température et une pression telles qu'il soit en équilibre avec des cristaux de S_1. Dans un tel liquide, un accroissement ou une diminution de la quantité d'eau provoquera également la dissolution des cristaux S_1, ce qui exige que le coefficient différentiel de (211) s'annule pour la phase particulière du liquide pour laquelle $m_2 = o$.

Revenons au cas dans lequel m_2 ne peut prendre des valeurs négatives et examinons, sans autres restrictions au sujet des substances appelées S_1 et S_2, la relation entre μ_2 et $\frac{m_2}{m_1}$ à pression et température constantes, pour des valeurs de $\frac{m_2}{m_1}$ assez petites pour que le coefficient différentiel de (211) puisse être regardé comme ayant la même valeur constante que lorsque $m_2 = o$, les valeurs de t, p et m_1 restant invariables. Si l'on désigne cette valeur du coefficient différentiel par $-\frac{A}{m_1}$, la valeur de A sera positive et indépendante de m_1.

Pour de petites valeurs de $\frac{m_2}{m_1}$ on aura approximativement d'après (210)

$$m_2\left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{tpm_1} = A \qquad (213)$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{d\mu_2}{d\,\mathrm{Log}\,m_2}\right)_{tpm_1} = A \qquad (214)$$

Si l'on met l'intégrale de cette équation sous la forme

$$\mu_2 = A\,\mathrm{Log}\,\frac{Bm_2}{m_1} \qquad (215)$$

B ainsi que A aura une valeur positive dépendant seulement de la température et de la pression. Comme cette équation n'est applicable qu'aux cas où la valeur de m_2 est très petite par rapport à celle de m_1 on peut regarder $\frac{m_1}{V}$ comme constant, quand la température et la pression restent constantes, et écrire

$$\mu_2 = A \operatorname{Log} \frac{Cm_2}{V} \qquad (216)$$

C représentant une quantité positive, dépendant seulement de la pression et de la température.

Nous avons jusqu'ici considéré la composition du système comme ne pouvant varier que dans la proportion de ses deux constituants. Mais le raisonnement ne sera en rien infirmé si l'on suppose que la composition du corps peut éprouver d'autres changements.

Dans ce cas, les quantités A et C seront des fonctions non seulement de la pression et de la température, mais aussi des quantités qui représentent les substances qui avec le corps S_2 constituent le système. Si les quantités de quelques-uns de ces constituants autres que S_2 sont très petites (relativement aux quantités des autres), il semble raisonnable d'admettre que la valeur de μ_2 et, par suite, les valeurs de A et C seront à peu près les mêmes que si ces constituants sont absents.

Par suite, si les constituants indépendamment variables d'un corps sont $S_a \ldots S_g$ et $S_h \ldots S_k$., et que les quantités des dernières soient très petites par rapport à celles des premières et ne puissent prendre de valeurs négatives, on peut approximativement exprimer les valeurs des potentiels pour $S_h \ldots S_k$ par des équations (dont l'exac-

titude est subordonnée à celle des suppositions qui ont été faites) de la forme

$$\mu_h = Ah \text{ Log. } \frac{C_h M_h}{v} \qquad (217)$$

$$\mu_k = Ak \text{ Log. } \frac{C_k M_k}{v} \qquad (218)$$

dans lesquelles A_h, C_h... A_k, C_k indiquent des fonctions de la pression, de la température et des rapports des quantités m_a... m_g.

On verra plus loin quand on arrivera à l'étude des propriétés des gaz que ces équations peuvent être vérifiées expérimentalement dans un très grand nombre de cas, de telle sorte qu'il y a bien des raisons de croire qu'elles expriment une loi générale relative aux valeurs-limites des potentiels [1].

Sur certains points relatifs à la constitution moléculaire des corps.

Il n'est pas rare que le nombre des constituants immédiats, qu'il est nécessaire de considérer comme indépendamment variables dans un corps, dépasse le nombre des constituants, qui seraient suffisants pour exprimer sa composition élémentaire, c'est le cas, par exemple, comme on l'a indiqué page 15, d'un mélange à

(1) Le lecteur ne manquera pas de remarquer que si nous pouvions être assurés de la généralité de cette loi, l'établissement des conditions d'équilibre entre différentes masses au contact serait grandement simplifié. Car puisque le potentiel d'une substance qui n'est qu'un constituant *possible* (voir p. 14) devrait toujours avoir la valeur — ∞, le cas ne pourrait pas se présenter que le potentiel d'une substance dans une masse dont elle n'est qu'un constituant possible ait une plus grande valeur que dans une autre masse dont elle est un constituant actuel ; et les conditions (22) et (51) pourraient être exprimées avec le signe d'égalité sans aucune exception pour le cas des constituants possibles.

la température ordinaire de vapeur d'eau, hydrogène et oxygène. On explique ce fait par l'existence de trois sortes de molécules dans la masse gazeuse des molécules d'hydrogène, d'oxygène, d'hydrogène et oxygène combinés. Dans d'autres cas, qui sont identiques en principe, on admet un grand nombre de molécules d'espèces différentes, qui diffèrent de composition et dont les relations mutuelles peuvent être plus compliquées. Dans d'autres cas, on admet que les molécules diffèrent par la quantité de matière qu'elles renferment, mais non par la nature de cette matière, ni par la proportion de ses éléments. Dans d'autres cas, il semble y avoir des molécules d'espèce différente qui ne diffèrent, ni par la quantité, ni par la nature de la matière qu'elles renferment, mais seulement par la constitution intime de celle-ci. Ce qui est essentiel dans tous ces cas, c'est qu'un certain nombre de quelques sortes de molécules soit équivalent à quelques autres sortes de molécules par la nature et la quantité de matières dont elles sont collectivement composées, et qu'en outre aucune des premières ne se transforme dans les dernières, ni inversement, au moins dans le système considéré. Néanmoins, la proportion de ces diverses molécules, la composition du système, son état thermodynamique défini par la pression et la température, ou deux autres variables convenablement choisies, peuvent changer, pourvu que ces changements n'outrepassent pas certaines limites. Ainsi dans l'exemple ci-dessus, la température ne doit pas être élevée au-dessus d'une certaine limite, sans quoi des molécules d'hydrogène et d'oxygène pourraient se transformer en eau.

Les différences entre les corps, qui résultent de semblables différences entre la constitution de leurs molécules, peuvent éprouver des variations conti-

nues dans des corps renfermant les mêmes matières, sous le même état thermodynamique, défini par exemple par la pression et la température, pourvu que le nombre des molécules des différentes espèces change. Ces différences sont ainsi distinguées de celles qui dépendent de la façon dont les molécules sont groupées pour composer des masses sensibles. Ce dernier groupement n'amène pas d'accroissement du nombre des variables dans l'équation fondamentale; mais il peut occasionner des différences dans la valeur que la fonction peut prendre pour un groupe des variables indépendantes, c'est ce qui arrive quand on a plusieurs valeurs différentes de ζ pour les mêmes valeurs de $t, p, m_1 \ldots m_n$; l'une, par exemple, se rapportant à un corps gazeux, l'autre à un liquide, l'autre à un solide amorphe et d'autres à différentes espèces de cristaux, chacune d'elles restant invariable pour des valeurs constantes des variables indépendantes mentionnées plus haut.

Mais il faut remarquer que si les différences dans la constitution des molécules sont entièrement déterminées par les quantités des diverses espèces de matière contenues dans le corps réunies aux deux variables qui définissent son état thermodynamique, ces différences n'entraîneront aucun accroissement du nombre des variables indépendantes dans l'équation fondamentale. Par exemple, si on élève la température d'un mélange de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène libres, qui a été précédemment considéré jusqu'au point où le nombre des différentes espèces de molécules est entièrement déterminé par la température, la pression et les quantités totales d'hydrogène et d'oxygène présents, l'équation fondamentale d'un semblable système ne renfermera que quatre variables indépendantes, qui pourront être les quatre grandeurs ici mentionnées. Le fait qu'une certaine

partie de la matière présente existe à l'état de vapeur d'eau est un des faits qui détermine la nature de la relation entre ζ et les variables indépendantes, exprimée par l'équation fondamentale.

Mais dans le premier cas considéré, celui dans lequel les quantités des différentes espèces de molécules ne sont *pas* déterminées par la pression, la température et les quantités des différentes espèces de matières telles qu'elles sont données par l'analyse élémentaire du système, les constituants dont les quantités ou les potentiels figurent dans l'équation fondamentale, doivent être celles dont l'existence est indiquée par l'analyse immédiate du corps, de telle sorte que les variations de leurs quantités, jointes aux deux variations relatives à l'état thermodynamique du corps, comprendront toutes les variations dont le corps est susceptible [1]. De semblables cas ne présentent aucune difficulté spéciale; il n'y a rien dans les propriétés physiques ou chimiques de ces corps, au moins en se limitant à certaines catégories de faits, qui soit différent de ce qui se passerait si les constituants immédiats étaient incapables de toute réaction ultérieure. Cependant parmi les différentes phases des espèces de matière considérées, représentées par différents groupes de valeurs des variables satisfaisant à l'équation fondamentale, il y a une classe qui mérite une attention spéciale. Il y a des phases pour lesquelles l'entropie a une valeur maxima pour la même matière définie par l'analyse élémentaire du corps, avec la même énergie et le même volume. Pour fixer les idées, désignons les constituants immédiats par $S_1 \ldots S_n$ et les

(1) Les mots immédiat et élémentaire ne doivent pas, d'une façon nécessaire, être pris dans leur sens absolu. Tout ce qui est dit ici et dans les paragraphes suivants s'appliquera à bien des cas dans lesquels les constituants pourront, suivant les convenances, être considérés comme élémentaires ou immédiats, ces mots ne devant être pris que dans un sens relatif.

constituants élémentaires par $S_a \ldots S_h$; soit $m_1 \ldots m_n$ les quantités des premiers et $m_a \ldots m_h$ les quantités des seconds. Il est évident que $m_a \ldots m_h$ sont des fonctions homogènes du premier degré de $m_1 \ldots m_n$ et que les relations entre les substances $S_1 \ldots S_n$ peuvent être exprimées par des équations homogènes du premier degré entre les unités de ces substances, en nombre égal à la différence entre les nombres des constituants immédiats et élémentaires.

Les phases en question sont celles pour lesquelles η est un maximum pour des valeurs constantes de ε, v, $m_a \ldots m_h$, ou encore pour lesquelles ε est un minimum pour des valeurs constantes de η, v, $m_a \ldots m_h$, ou encore pour lesquelles ζ est un minimum pour des valeurs constantes de t, p, $m_a \ldots m_h$. Les phases satisfaisant à cette condition peuvent être facilement déterminées quand l'équation fondamentale qui contient les quantités $m_1 \ldots m_n$ ou $\mu_1 \ldots \mu_n$ est connue. Enfin, il est facile de voir que l'on peut exprimer les conditions qui déterminent ces phases en substituant $\mu_1 \ldots \mu_n$ à la place des lettres qui représentent les unités des substances correspondantes dans les équations à l'équivalence entre ces unités dans les résultats de l'analyse élémentaire.

Ces phases peuvent être appelées, en raison de la nature des changements envisagés, phases d'énergie dissipée. Le fait d'avoir employé précédemment un terme semblable pour caractériser une catégorie différente de changements, en réalité dans un sens tout à fait analogue, ne peut entraîner aucune confusion.

La propriété caractéristique de ces phases est que l'on ne peut pas faire varier les grandeurs de $m_1 \ldots m_n$ dans une masse réelle se trouvant à une telle phase tant que le volume de cette phase ou la quantité de ses matières constituantes restent invariables sans diminuer l'énergie

ou accroître l'entropie de quelque autre système. Par conséquent, si la masse est très grande, son état d'équilibre ne pourra être que légèrement modifié par l'action d'un corps de petite dimension, ou par une simple étincelle électrique, ou par toute cause qui n'est pas en quelque manière proportionnelle à l'effet qu'elle doit produire. Mais lorsque les proportions des constituants immédiats d'une masse ne sont pas telles par rapport à la pression et la température qu'elles constituent une phase d'énergie dissipée, il est possible de provoquer de très grands changements dans ce système par l'intervention de très petits corps. Et il est possible que les changements ainsi produits soient seulement limités parce qu'ils s'arrêtent à une phase d'énergie dissipée. Un semblable résultat serait sans doute produit dans une masse fluide par son contact avec un autre fluide contenant toutes les sortes de molécules contenues dans le premier (ou au moins celles qui renferment les mêmes espèces de matières qui se rencontrent dans les autres sortes de molécules), mais qui diffère du premier fluide en ce que les quantités des différentes sortes de molécules sont entièrement déterminées par la composition élémentaire du fluide, sa pression et sa température. Ou pour s'exprimer sans parler de l'état moléculaire du fluide, le résultat considéré serait sans doute obtenu par le contact avec un autre fluide capable d'absorber tous les constituants immédiats du premier $S_1 \ldots S_n$ (ou tous ceux entre lesquels il existe des relations d'équivalence par rapport à leur analyse élémentaire) d'une façon indépendante et sans aucune résistance passive, pour lequel la phase est entièrement déterminée par sa température, sa pression et sa composition élémentaire (par rapport au moins à ces substances particulières qui viennent d'être mentionnées). Par les mots : absorption d'une façon indépen-

dante et sans résistance passive des substances $S_1 \ldots S_n$ on entend que lorsque le corps absorbant est en équilibre avec un autre contenant ces substances, il sera possible, par des changements infiniment petits dans ces corps, de provoquer l'échange de toutes ces substances dans l'une et l'autre directions et indépendamment l'une de l'autre. Une exception cependant doit être faite pour le cas où le résultat en question est empêché par quelque autre sorte de changement; en d'autres mots, on suppose que les deux corps peuvent rester au contact en conservant les propriétés qui ont été mentionnées.

Le terme action *catalytique* a été appliqué aux phénomènes qui sont envisagés ici. Quand un corps a la propriété d'en ramener un autre, quelles que soient les proportions relatives des deux corps, à une phase d'énergie dissipée, par rapport à une certaine espèce de changement moléculaire, il peut être appelé un *agent catalytique parfait* par rapport au second corps et à l'espèce de changement considéré.

Il n'est pas impossible que dans quelques cas dans lesquels des changements moléculaires ont lieu lentement au sein de corps homogènes, une masse, dont la pression et la température sont maintenues constantes, puisse arriver finalement à un état d'équilibre entièrement déterminé par sa pression, sa température et les quantités de chacun de ses constituants élémentaires, tandis que les différents états transitoires par lesquels la masse passe (qui ne sont évidemment pas complètement définis par les quantités précédemment mentionnées) peuvent être complètement définis par les quantités de certains constituants immédiats avec la température et la pression en même temps que la matière de la masse peut être amenée par des procédés approximativement

réversibles de l'état permanent à ces différents états transitoires. Dans de semblables cas, on peut établir une équation fondamentale relative à toutes les phases possibles, transitoires ou permanentes; et l'on peut aussi établir une équation fondamentale d'une signification différente, contenant un plus petit nombre de variables qui se rapporte seulement aux phases finales d'équilibre. Ces dernières sont les phases d'énergie dissipée (par rapport aux changements moléculaires) et si la forme plus générale de l'équation fondamentale est connue, il sera facile d'en dériver l'équation fondamentale des phases permanentes seules.

Mais ces relations, théoriquement parlant, sont indépendantes de la rapidité des changements moléculaires; la question se pose naturellement alors de savoir, si dans le cas où nous sommes impuissants à reconnaître de semblables phases transitoires, elles n'en ont pas moins encore une signification théorique. S'il en est ainsi, la considération de la question à ce point de vue, pourrait nous aider dans des cas semblables à découvrir la forme de l'équation fondamentale rapportée aux constituants élémentaires qui est la seule équation nécessaire pour exprimer toutes les propriétés des corps accessibles à l'expérience. Ainsi quand la phase d'un corps est complètement déterminée par les quantités de n constituants indépendamment variables avec la température et la pression et que l'on a des raisons de supposer que le corps renferme un plus grand nombre n' de constituants immédiats, qui ne sont pas indépendamment variables (la température et la pression restant constantes), il semble tout à fait possible que l'équation fondamentale du corps puisse être de la même forme que l'équation pour les phases d'énergie dissipée des corps composés d'une façon semblable de n' constituants

immédiats et n constituants élémentaires dans lesquels les constituants immédiats pourraient varier d'une façon indépendante (sans changement de pression ni de température). Et s'il en était bien ainsi, le fait serait intéressant parce qu'il donnerait une indication immédiate sur la constitution du corps.

De semblables considérations paraissent particulièrement applicables au cas très ordinaire dans lequel, à certaines températures et pressions regardées comme constantes, les quantités de certains constituants immédiats d'une masse sont capables de variations indépendantes et que toutes les phases produites par ces variations sont de leur nature même permanentes; tandis qu'à d'autres températures et pressions regardées également comme constantes, les quantités de ces constituants immédiats ne peuvent plus éprouver de variations indépendantes et la phase est entièrement déterminée par les quantités des constituants élémentaires réunis à la température et à la pression. Il peut exister à certaines pressions et températures intermédiaires des conditions relatives à l'indépendance des constituants immédiats d'un caractère intermédiaire, conditions dans lesquelles les quantités des constituants immédiats sont indépendamment variables quand on considère l'ensemble des phases, aussi bien les phases transitoires que la phase permanente, mais dans lesquelles ces quantités ne sont pas indépendamment variables quand on ne considère que les phases permanentes. Nous n'avons, d'ailleurs, aucune raison de croire que le passage d'un corps dans un état d'énergie dissipée de l'une à l'autre des trois conditions énoncées ici ait une relation nécessaire avec un changement discontinu d'état. Le passage par la limite qui sépare l'un de ces états d'un autre n'entraînera donc aucun

changement discontinu dans la valeur d'aucune des grandeurs énumérées au (99)-(103) page 55, s'il est entendu que dans tous les cas $m_1, m_2 \ldots m_n$; $\mu_1 \ldots \mu_n$ se rapportent aux constituants élémentaires du corps. Donc si l'on considère des masses dans les différentes conditions énoncées ci-dessus, comme ayant des équations fondamentales différentes (que l'on peut supposer être de l'une des cinq espèces décrites page 55) ces équations devront s'accorder aux limites qui séparent ces conditions non seulement par les valeurs de toutes les variables qui figurent dans les équations, mais aussi par celles de tous les coefficients différentiels du premier ordre où figurent ces variables. On peut donner un exemple de ces relations en supposant que les valeurs de t, p, ζ, pour une masse dans laquelle les quantités des constituants élémentaires restent constantes, soient représentées par des coordonnées rectilignes. Si la composition immédiate d'une semblable masse n'est pas déterminée par p et t, la valeur de ζ ne le sera pas davantage par ces variables, et les points représentant les valeurs correspondantes de p, t et ζ formeront un solide ; ce solide sera limité dans la direction opposée à celle suivant laquelle ζ est mesurée par une surface qui représente les phases d'énergie dissipée. Dans une partie de la figure, toutes les phases ainsi représentées peuvent être permanentes, dans une autre seulement, les phases correspondantes à la surface-limite, et dans une troisième partie il n'y aura pas de solide semblable (pour toutes les phases dont l'existence est expérimentalement démontrable), mais seulement une surface. Cette surface forme, avec les surfaces terminales représentant les phases d'énergie dissipée mentionnées ci-dessus, une surface continue, sans discontinuité dans la direction de la normale aux limites séparant les

diverses parties de la figure qui viennent d'être mentionnées. (Il peut, il est vrai, y avoir plusieurs nappes pour représenter des états gazeux ou liquides, mais si l'on n'envisage qu'un seul de ces états, le cas sera bien celui qui vient d'être discuté.)

Condition d'équilibre de masses hétérogènes sous l'influence de la gravité.

Cherchons maintenant les conditions d'équilibre d'un système composé de différentes parties et soumis à l'action de la pesanteur. Il convient de supposer le système enfermé dans une enveloppe immobile qui est imperméable à la matière, à la chaleur et à tous agents autres que la pesanteur, de faire enfin les mêmes suppositions qu'aux pages 13 et 14. L'énergie de ce système comprendra deux parties: l'une qui dépend de sa nature intrinsèque et de son état; l'autre de sa position dans l'espace. Soit Dm un élément de masse du système, $D\varepsilon$ son énergie intrinsèque, h sa hauteur au-dessus d'un plan horizontal fixe et g la constante de la pesanteur.

L'énergie totale du système (s'il ne possède pas de vitesse appréciable) sera exprimée par la formule.

$$\int D\varepsilon + \int ghDm \qquad (219)$$

Dans laquelle l'intégration s'étend à tous les éléments du système ; la condition générale d'équilibre sera

$$d\int D\varepsilon + d\int ghDm \geqq 0 \qquad (220)$$

Les différentielles étant soumises à certaines équations de condition qui expriment la constance de l'entropie totale du système, l'immobilité de son enveloppe et

la constance de la quantité totale de chacune des substances constituantes. On supposera qu'il n'y a pas d'autres équations de condition et que les constituants indépendamment variables sont les mêmes dans toutes l'étendue du système. On se bornera d'abord à l'étude des conditions d'équilibre relatives aux changements qui peuvent être exprimés par une variation infiniment petite des grandeurs qui définissent l'état initial du système, en laissant de côté la possibilité de la formation par places de masses infiniment petites entièrement différentes de celles qui existaient initialement au voisinage.

Soit $D\eta$, Dv, $Dm_1 \ldots Dm_n$ l'entropie, le volume et les quantités des différents constituants de l'élément de masse Dm_1.

$$Dm = Dm_1 \ldots + Dm_n \tag{221}$$

et

$$d(Dm) = d(Dm_1) \ldots + d(Dm_n) \tag{222}$$

Également d'après l'équation (12)

$$d(D\varepsilon) = td(D\eta) - pd(Dv) + \mu_1 d(Dm_1) \ldots \tag{223}$$

En s'aidant de ces équations, la condition générale d'équilibre peut être ramenée à la forme

$$\int td(D\eta) - \int pd(Dv) + \int \mu_1 d(Dm_1) + \ldots$$
$$+ \int gd(hDm) + \int ghd(Dm_1) + \ldots \geqq 0 \tag{224}$$

On remarquera que les différentes équations de condition atteignent diverses parties de cette équation générale de telle sorte que l'on doit avoir séparément

$$\int td(D\eta) \geqq 0 \quad \text{si} \quad \int d\eta = 0 \tag{225}$$

et si la surface terminale est invariable

$$-\int pd(\mathrm{D}v) + \int gd(h\mathrm{D}m) \geqq 0 \qquad (226)$$

Enfin les relations

$$\left.\begin{array}{ll} \int \mu_1 d(\mathrm{D}m_1) + \int ghd(\mathrm{D}m_1) \geqq 0 & \text{si} \quad \int d(\mathrm{D}m_1) = 0 \\ \int \mu_n d(\mathrm{D}m_n) + \int ghd(\mathrm{D}m_n) \geqq 0 & \text{si} \quad \int d(\mathrm{D}m_n) = 0 \end{array}\right\} \quad (227)$$

On conclut de (225) la condition d'équilibre thermique

$$t = \text{Constante} \qquad (228)$$

La condition (226) est évidemment la condition de l'équilibre mécanique ordinaire, elle peut être transformée par une des méthodes usuelles. On peut appliquer, par exemple, la formule à ces mouvements longitudinaux qui prennent place dans un tube infiniment étroit limité à ses deux extrémités par la surface terminale du système, mais en dehors de cela de forme quelconque. Si l'on appelle m la masse et v le volume renfermés dans la partie du tube comprise entre une de ses extrémités, et une section transversale de position variable, la condition prendra la forme

$$-\int p\delta(dv) + \int g\,\delta h dm \geqq 0 \qquad (229)$$

dans laquelle l'intégration s'étend à tout le contenu du tube. Puis qu'aucun mouvement n'est possible aux extrémités du tube,

$$\int p\delta dv + \int \delta v dp = \int d(p\delta v) = 0 \qquad (230)$$

ou encore si l'on appelle γ la densité du fluide,

$$\int g\delta h dm = \int g\frac{dh}{dv}\delta v\gamma dv = \int g\gamma dv dh \qquad (231)$$

En s'aidant de ces équations (229) peut être ramené à la forme

$$\int \delta v (dp + g\gamma dh) \geqq 0 \qquad (232)$$

Donc puisque δv a une valeur arbitraire

$$dp = -g\gamma dh \qquad (233)$$

qui se vérifiera pour un point quelconque du tube, les différentielles étant prises à ce point par rapport à la direction du tube. Mais comme la forme du tube est indéterminée, cette équation doit se vérifier sans restriction pour toute l'étendue du système. Cela exige évidemment que la pression soit une fonction de la hauteur seule et que la densité soit égale à la dérivée première de cette fonction divisée par $-g$.

Les conditions (227) renferment tout ce qui est caractéristique de l'équilibre chimique. Pour satisfaire à ces conditions il est nécessaire et suffisant que

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1 + gh = \text{Const.} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_n + gh = \text{Const.} \end{array}\right\} \qquad (234)$$

Les symboles $\mu_1 \dots \mu_n$ représentent les quantités qui ont été appelées les potentiels des différents constituants; ils sont entièrement déterminés en un point de la masse par l'état et la nature des parties environnantes. Pour éviter toute confusion entre ces potentiels et celui de la pesanteur, on appellera ce dernier, quand cela sera utile, potentiel *intrinsèque*. Les relations exprimées par les équations (234) peuvent être énoncées comme suit :

Quand une masse fluide est en équilibre sous l'action de la pesanteur et renferme dans toute son étendue les mêmes consti-

tuants indépendamment variables, les potentiels intrinsèques des différents constituants restent constants à un même niveau et diminuent régulièrement à mesure que la hauteur augmente. La différence de valeur du potentiel d'un constituant entre deux niveaux différents est égale au travail de la pesanteur résultant de la descente d'une unité de matière du niveau supérieur au niveau inférieur.

Les conditions exprimées par les équations (228) (233) (234) sont nécessaires et suffisantes pour l'équilibre, sauf en ce qui concerne la formation de nouvelles masses qui ne seraient pas sensiblement identiques à celles au milieu desquelles elles prendraient naissance. La possibilité de formation de semblables masses est évidemment indépendante de l'action de la pesanteur et est entièrement déterminée par la nature de la phase ou des phases existant au point considéré. Les conditions d'équilibre relatives à ce cas ont été discutées pages 32 à 41.

Les équations (228) (233) (234) ne sont pas entièrement indépendantes les unes des autres. Dans le cas, en effet, d'une masse dans laquelle il n'existe pas de surface de discontinuité (c'est-à-dire de surface limitant deux états de la matière présentant une différence finie de la phase), une de ces équations sera une conséquence des deux autres. Ainsi, au moyen de (228) et (234) on peut tirer de (97), qui s'applique à tout changement continu de phase, l'équation

$$V dp = -g(m_1 \ldots + m_n) dh \qquad (235)$$

ou

$$dp = -g\gamma dh \qquad (236)$$

qui sera exacte pour toute masse satisfaisant aux équations (228) (234) et ne présentant pas de surface de discontinuité. Or la condition exprimée par l'équation (233)

n'est sujette à aucune exception en ce qui concerne les surfaces de discontinuité; par suite, dans toute masse où de semblables surfaces se rencontrent, il sera nécessaire pour l'équilibre, en dehors des équations (228) et (234), qu'il n'y ait aucun changement discontinu de pression sur ces surfaces.

L'inutilité d'une des conditions d'équilibre dans le cas d'une seule phase continue provient de ce que l'on a fait varier les éléments de volume en position et en dimension, bien que la matière qu'ils renfermaient au début n'ait pas été supposée leur être limitée. Les différents constituants pouvant se déplacer dans différentes directions, quand l'état du système varie, il est impossible de définir les éléments de volume, de façon qu'ils renferment toujours la même matière. Il faut donc admettre que la matière renfermée dans les éléments de volume varie, et il pourrait alors être convenable de supposer ces éléments fixés dans l'espace. Quand la masse donnée ne présente pas de surfaces de discontinuité, c'est de beaucoup le cas le plus simple. Dans le cas de surfaces de discontinuité, l'état de la masse peut varier, non seulement par des changements infiniment petits de phases dans les éléments immobiles de volume, mais aussi par des déplacements de la surface de discontinuité. Il faudrait donc compléter la condition générale d'équilibre par des termes relatifs aux changements discontinus des éléments de volume le long de cette surface, nécessité qui disparaît si l'on considère des éléments de volume comme déplaçables, parce qu'alors on peut supposer que chaque élément reste toujours d'un même côté de la surface de discontinuité.

Méthode pour traiter le problème précédent, en considérant les volumes élémentaires comme invariables.

Il peut être intéressant d'étudier en détail comment ces conditions particulières d'équilibre peuvent être établies quand on regarde les volumes élémentaires comme invariables dans leur position et leurs dimensions, et que l'on admet la possibilité de changements de phases aussi bien finis qu'infiniment petits dans chaque élément de volume. Si l'on emploie la lettre Δ pour indiquer les différences résultant de semblables changements de phases finis, on peut mettre l'expression de la variation de l'énergie intrinsèque de toute la masse sous la forme

$$\int d\mathrm{D}\varepsilon + \int \Delta\mathrm{D}\varepsilon \qquad (237)$$

dans laquelle la première intégrale s'étend à tous les éléments qui ont infiniment peu varié et la seconde à ceux qui ont éprouvé une variation finie. On *peut* admettre que ces intégrales s'étendent à toute la masse, mais leur valeur sera nulle en dehors des parties qui viennent d'être indiquées.

Si l'on ne veut pas se restreindre à la considération de masses assez petites pour que la force de la pesanteur puisse être regardée comme constante en direction et en intensité, on peut employer la lettre Υ pour représenter le potentiel de la force de pesanteur et exprimer la variation de cette partie de l'énergie qui est due à la pesanteur sous la forme

$$\int \Upsilon d(\mathrm{D}m) - \int \Upsilon\Delta(\mathrm{D}m) \qquad (238)$$

On aura alors pour la condition générale d'équilibre

$$\int d(D\varepsilon) + \int \Delta(D\varepsilon) - \int \Upsilon d(Dm) - \int \Upsilon \Delta(Dm) \geqq 0 \quad (239)$$

et les équations de condition seront

$$\int d(D\eta) + \int \Delta(D\eta) = 0 \quad (240)$$

$$\left.\begin{array}{l} \int d(Dm_1) + \int \Delta(Dm_1) = 0 \\ \ldots \quad \ldots \quad \ldots \\ \int d(Dm_n) + \int \Delta(Dm_n) = 0 \end{array}\right\} \quad (241)$$

On obtiendra une condition d'équilibre indépendante de ces équations de condition en soustrayant ces équations, multipliées chacune par une constante indéterminée, de la condition (239). Si l'on appelle ces constantes indéterminées T, $M_1 \ldots M_n$ on obtiendra après arrangement des termes :

$$\int \overline{d(D\varepsilon) - \Upsilon d(Dm) - T d(D\eta) - M_1 d(Dm_1) - M_n d(Dm_n)} \quad (242)$$
$$+ \int \overline{\Delta(D\varepsilon) - \Upsilon \Delta(Dm) - T \Delta(D\eta) - M_1 \Delta(Dm_1) \ldots - M_n \Delta(Dm_n)} \geqq 0$$

Les variations, à la fois infiniment petites et finies dans cette condition de l'équilibre, sont indépendantes des équations de condition (240) et (241) et sont soumises à la seule condition que les changements des valeurs de $D\varepsilon$, $D\eta$, $Dm_1 \ldots Dm_n$ pour chaque élément soient déterminées par un changement de phase. Mais comme on ne suppose pas que le même élément éprouve à la fois des changements de phase finis et infiniment petits, on doit avoir :

$$d(D\varepsilon) - \Upsilon\, d(Dm) - T\, d(D\eta) - M_1\, d(Dm_1) \ldots - M_n\, d(Dm_n) \geqq 0 \quad (243)$$

et

$$\Delta(D\varepsilon) - \Upsilon\,\Delta(Dm) - T\,\Delta(D\eta) - M_1\,\Delta d(Dm_1) \ldots - M_n\,\Delta(Dm_n) \geqq 0 \qquad (244)$$

D'après l'équation (12) et en vertu de la relation nécessaire (222), la première de ces conditions se réduit à

$$(t - T)d(D\eta) + (\mu_1 - \Upsilon - M_1)\,d(Dm_1) \ldots + (\mu_n - \Upsilon \ldots) \geqq 0 \qquad (245)$$

dont la condition nécessaire et suffisante est que

$$t = T \qquad (246)$$

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1 - \Upsilon = M_1 \\ \ldots\ldots\ldots \\ \mu_n - \Upsilon = M_n \end{array}\right\} \qquad (247)$$

La condition (244) peut être mise sous la forme

$$\Delta(D\varepsilon) - T\,\Delta(D\eta) - (\Upsilon + M_1)\,\Delta(Dm_1) \ldots - (\Upsilon + M_n)\,\Delta(Dm_n) \geqq 0 \qquad (248)$$

et d'après (246) et (247) sous la forme

$$\Delta(D\varepsilon) - t\;\Delta(D\eta) - \mu_1\;\Delta(Dm_1) \ldots - \mu_n\;\Delta(Dm_n) \geqq 0 \qquad (249)$$

Si les valeurs qui correspondent à un état postérieur au changement de phase sont marquées par des accents, cette condition peut s'écrire :

$$\begin{aligned} &D\varepsilon' - t\;D\eta' - \mu_1\;Dm'_1 \ldots \mu_n\;Dm'_n \\ &\quad - D\varepsilon + t\;D\eta \ldots + \mu_n\;Dm_n \geqq 0 \end{aligned} \qquad (250)$$

qui, en vertu de (93), peut être ramenée à

$$D\varepsilon' - tD\eta' - \mu_1 Dm'_1 \ldots - \mu_n Dm'_n + pD\upsilon \geqq 0 \qquad (251)$$

Si l'élément de volume $D\upsilon$ est contigu à une surface de discontinuité, supposons $D\varepsilon'$, $D\eta'$, $Dm'_1 \ldots Dm'_n$ déterminés (pour le même élément de volume) par la phase existant de l'autre côté de la surface de discontinuité.

Comme t, $\mu_1 \ldots \mu_n$ ont la même valeur de part et d'autre de cette surface, la condition peut, en s'appuyant sur (93) être ramenée à

$$-p'\mathrm{D}v + p\mathrm{D}v \geqq 0 \qquad (252)$$

C'est-à-dire que la pression ne doit pas être plus grande d'un côté de la surface de discontinuité que de l'autre.

Appliquée d'une façon plus générale (251) exprime la condition d'équilibre par rapport à la possibilité de changements discontinus de phases en un point quelconque. Comme $\mathrm{D}v' = \mathrm{D}v$, cette condition peut encore s'écrire :

$$\mathrm{D}\varepsilon' - t\,\mathrm{D}\eta' + p\,\mathrm{D}v' - \mu_1\,\mathrm{D}m'_1 \ldots - \mu_n\,\mathrm{D}m'_n \geqq 0 \qquad (253)$$

qui doit être vérifiée quand t, p, $\mu_1 \ldots \mu_n$ ont les valeurs correspondant à un point de la masse et $\mathrm{D}\varepsilon'$, $\mathrm{D}\eta'$, $\mathrm{D}v'$, $\mathrm{D}'m'_1 \ldots \mathrm{D}m'_n$ correspondant à une des phases possibles des substances dont la masse est composée. L'application de cette condition est cependant sujette aux réserves développées pages 32 à 41. Il est facile de montrer (voir page 80 et 81) que pour des valeurs constantes de t, $\mu_1 \ldots \mu_n$ et de $\mathrm{D}v'$, le premier membre de (253) aura la moindre valeur possible quand $\mathrm{D}\varepsilon'$, $\mathrm{D}\eta'$, $\mathrm{D}m'_1 \ldots \mathrm{D}m'_n$ correspondent à une phase pour laquelle la température a la valeur t, et les potentiels les valeurs $\mu_1 \ldots \mu_n$. Il suffira donc de considérer l'application de cette condition à une semblable phase ; elle se réduira dans ce cas, d'après (93), à

$$p - p' \geqq 0 \qquad (254)$$

c'est-à-dire que la pression en tous les points doit être aussi grande que celle d'une phase des mêmes constituants pour laquelle la température et les poten-

tiels ont les mêmes valeurs qu'au point considéré. On peut encore exprimer cette condition en disant que la pression doit avoir la plus grande valeur compatible avec les équations (246) (247). Cette condition, jointe aux équations mentionnées, sera toujours suffisante pour l'équilibre; si cette condition n'est pas remplie et que l'équilibre subsiste néanmoins, il sera, en tout cas, pratiquement instable.

Par conséquent, la phase en un point d'une masse fluide qui est en équilibre stable sous l'influence de la pesanteur (que cette force soit due à des corps extérieurs ou à la masse elle-même) et qui a dans toute son étendue les mêmes constituants indépendamment variables, est complèlement définie par la phase en un autre point et la différence du potentiel de la pesanteur entre ces deux points.

Équation fondamentale de gaz parfaits et de mélanges de ces gaz.

Pour une quantité constante d'un gaz idéal ou parfait, le produit du volume par la pression est proportionnel à la température, et les variations de son énergie proportionnelles aux variations de sa température. Pour une unité d'un semblable gaz, on peut écrire

$$pv = at$$
$$d\varepsilon = cdt$$

a et c représentant des constantes. Par intégration, on obtient l'équation

$$\varepsilon = ct + \mathrm{E}$$

dans laquelle E représente également une constante.

Si, au moyen de ces équations, on élimine t et p de (11), on obtient

$$d\varepsilon = \frac{\varepsilon - E}{c}\, d\eta - \frac{a}{v}\,\frac{\varepsilon - E}{c}\, dv$$

ou

$$c \operatorname{Log} \frac{\varepsilon - E}{c} = \eta - a \operatorname{Log} v - H$$

dans laquelle H représente une quatrième constante. On peut regarder E comme représentant l'énergie de l'unité de gaz pour $t = o$; H son entropie pour $t = 1$ et $v = 1$; a sa pression sous ce dernier état ou son volume pour $t = 1$ et $p = 1$; c sa chaleur spécifique à volume constant.

On peut étendre cette équation à une quantité quelconque de gaz, sans modifier la valeur des constantes, en substituant $\frac{\varepsilon}{m}$, $\frac{\eta}{m}$, $\frac{V}{m}$ respectivement à ε, η, v. Cela donnera

$$c \operatorname{Log} \frac{\varepsilon - Em}{cm} = \frac{\eta}{m} - H + a \operatorname{Log} \frac{m}{v} \qquad (255)$$

C'est là une équation fondamentale (voir page 50 à 57) pour un gaz parfait de composition invariable. Il faut remarquer que dans le cas où l'on n'aurait pas à envisager l'intervention dans d'autres combinaisons de la matière qui forme le gaz, et que l'on aurait seulement à la considérer comme constituant le gaz en question (dans l'état de pureté) on peut, sans restreindre la généralité, donner à E et H les valeurs zéro, ou tout autre valeur choisie arbitrairement. Mais lorsqu'on ne restreint pas ainsi le point de vue des recherches, on doit commencer par déterminer l'état de la substance du gaz pour lequel $\varepsilon = 0$ et $\eta = 0$ en partant de quelque autre état sous lequel la substance se présente ; ou si la substance est compo-

sée, l'état de ses constituants pour lequel $\varepsilon = 0$ et $\eta = 0$ peut avoir été préalablement déterminé. Dans le cas général, les constantes E et H ne peuvent pas être traitées comme des grandeurs arbitraires.

On tire de (255) par différentiation

$$\frac{c}{\varepsilon - \mathrm{E}m}\, d\varepsilon = \frac{1}{m}\, d\eta - \frac{a}{v}\, dv + \left(\frac{c\mathrm{E}}{\varepsilon - \mathrm{E}m} + \frac{c+a}{m} - \frac{\eta}{m^2}\right) dm \tag{256}$$

d'où, en vertu de la relation générale tirée de (86),

$$t = \frac{\varepsilon - \mathrm{E}m}{cm} \tag{257}$$

$$p = a\,\frac{\varepsilon - \mathrm{E}m}{cv} \tag{258}$$

$$\mu = \mathrm{E} + \frac{\varepsilon - \mathrm{E}m}{cm^2}\,(cm + am - \eta) \tag{259}$$

On peut obtenir l'équation fondamentale entre ψ, t, v et m en partant des équations (87), (255) et (257). Éliminant ε on a

$$\psi = \mathrm{E}m + cmt - t\eta$$

et

$$c\,\mathrm{Log}\,t = \frac{\eta}{m} - \mathrm{H} + a\,\mathrm{Log}\,\frac{m}{v}$$

puis éliminant η on a l'équation fondamentale

$$\psi = \mathrm{E}m + mt\left(c - \mathrm{H} - c\,\mathrm{Log}\,t + a\,\mathrm{Log}\,\frac{m}{v}\right) \tag{260}$$

Par différentiation, on obtient

$$d\psi = -\,m\left(\mathrm{H} + c\,\mathrm{Log}\,t + a\,\mathrm{Log}\,\frac{v}{m}\right)dt - \frac{amt}{v}\,dv$$
$$+\left(\mathrm{E} + t(c + a - \mathrm{H} - c)\,\mathrm{Log}\,t + a\,\mathrm{Log}\,\frac{m}{v}\right)dm \tag{261}$$

d'où l'on déduit, d'après l'équation générale (88),

$$\eta = m\left(\mathrm{H} + c \operatorname{Log} t + a \operatorname{Log} \frac{v}{m}\right) \qquad (262)$$

$$p = \frac{amt}{v} \qquad (263)$$

$$\mu = \mathrm{E} + t\left(c + a - \mathrm{H} - c \operatorname{Log} t + a \operatorname{Log} \frac{m}{v}\right) \qquad (264)$$

De (260) en s'aidant de (87) et (91) on obtient

$$\zeta = \mathrm{E}m + mt\left(c - \mathrm{H} - c \operatorname{Log} t + a \operatorname{Log} \frac{m}{v}\right) + pv$$

Et éliminant v au moyen de (263) on obtient l'équation fondamentale

$$\zeta = \mathrm{E}m + mt\left(c + a - \mathrm{H} - (c + a) \operatorname{Log} t + a \operatorname{Log} \frac{p}{a}\right) \qquad (265)$$

d'où par différentiation et comparaison avec (92) on peut tirer les équations

$$\eta = m\left(\mathrm{H} + (c + a) \operatorname{Log} t - a \operatorname{Log} \frac{p}{a}\right) \qquad (266)$$

$$v = \frac{amt}{p} \qquad (267)$$

$$\mu = \mathrm{E} + t\left(c + a - \mathrm{H} - (c + a) \operatorname{Log} t + a \operatorname{Log} \frac{p}{a}\right) \qquad (268)$$

Cette dernière est aussi une équation fondamentale, elle peut s'écrire sous la forme

$$\operatorname{Log} \frac{p}{a} = \frac{\mathrm{H} - c - a}{a} + \frac{c + a}{a} \operatorname{Log} t + \frac{\mu - \mathrm{E}}{at} \qquad (269)$$

ou si l'on appelle e la base des logarithmes népériens

$$p = a e^{\frac{\mathrm{H} - c - a}{a}} t^{\frac{c + a}{a}} e^{\frac{\mu - \mathrm{E}}{at}} \qquad (270)$$

L'équation fondamentale entre χ, η, p peut aussi être facilement obtenue; c'est

$$(c + a) \operatorname{Log} \frac{\chi - \mathrm{E}m}{(c + a)m} = \frac{\eta}{m} - \mathrm{H} + a \operatorname{Log} \frac{p}{a} \qquad (271)$$

qui peut être résolue par rapport à χ.

Une quelconque des équations fondamentales (255), (260), (265), (270) et 271 qui sont absolument équivalentes, peut être regardée comme donnant la définition d'un gaz parfait.

On remarquera que beaucoup de ces équations peuvent être abrégées par un choix différent des constantes. Dans (270), par exemple, une seule constante peut être employée pour $a\, e^{\frac{\mathrm{E} - c - a}{a}}$ et une autre pour $\frac{c + a}{a}$. Les équations ont été données dans la forme ci-dessus pour rendre plus claires les relations existant entre les constantes dans les différentes équations. La somme $c + a$ est la chaleur spécifique à pression constante, comme on le voit si dans la différentiation de (266) on laisse p, t, m constants [1].

---

(1) On peut facilement obtenir l'équation qui relie la pression et la température d'une vapeur saturée quand on connaît l'équation fondamentale de la substance à la fois sous l'état gazeux et sous l'état liquide ou solide. Si l'on admet que la densité et la chaleur spécifique du liquide à pression constante peuvent être considérées comme des grandeurs constantes (au moins pour la pression si faible que le liquide supporte quand il est en contact avec sa vapeur, si l'on désigne cette chaleur spécifique par K et le volume de l'unité du liquide par V, on aura pour une unité de ce liquide

$$t d\eta = \mathrm{K} dt$$

d'où

$$\eta = \mathrm{K} \operatorname{Log} t + \mathrm{H}'$$

où H' représente une constante. On tire encore de cette équation et de (97)

$$d\mu = -(\mathrm{K} \operatorname{Log} t + \mathrm{H}') dt + \mathrm{V} d\mu$$

d'où

$$\mu = \mathrm{K}t - \mathrm{K}t \operatorname{Log} t - \mathrm{H}'t + \mathrm{V}p + \mathrm{E}' \qquad (\mathrm{A})$$

où E' représente une autre constante. Ceci est l'équation fondamentale de la substance à l'état liquide. Si (268) représente l'équation fondamentale pour

Les équations fondamentales précédentes s'appliquent toutes à des gaz de *composition constante*, pour lesquels la

---

la même substance à l'état gazeux, les deux équations seront vérifiées pour le liquide et le gaz coexistants. Éliminant μ on obtient

$$\text{Log}\,\frac{p}{a} = \frac{H - H' + K - c - a}{a} - \frac{K - c - a}{a}\,\text{Log}\,t - \frac{E - E'}{at} + \frac{V}{a}\frac{p}{t}$$

Si l'on néglige le dernier terme qui est évidemment égal à la densité de la vapeur divisée par la densité du liquide, on peut écrire

$$\text{Log}\,p = A - B\,\text{Log}\,t - \frac{C}{t}$$

A, B, C, représentant des constantes. Si l'on fait des suppositions semblables en ce qui concerne l'état solide, l'équation entre la pression et la température aura naturellement la même forme.

Une équation semblable s'appliquera également aux phases d'un gaz parfait coexistantes avec deux espèces différentes de solides dont l'un peut être formé par la combinaison du gaz avec l'autre solide, chacun d'eux conservant une composition invariable, une chaleur spécifique et une densité constantes. Dans ce cas, on peut écrire pour l'un des solides

$$\mu_1 = K't - K't\,\text{Log}\,t - H't - v'p + E'$$

et pour l'autre

$$\mu_2 = K''t - K''t\,\text{Log}\,t - H''t - v''p - E''$$

et pour le gaz

$$\mu_3 = E + t(c + a - H - \left(c + a\right)\text{Log}\,t + a\,\text{Log}\frac{p}{a}\right)$$

Si maintenant une unité du gaz se combine à la quantité λ du premier solide pour former la quantité $(1 + \lambda)$ du second solide, il faudra pour l'équilibre (voir pp. 22, 23, 24) que

$$\mu_3 + \lambda\mu_1 = (1 + \lambda)\mu_2$$

Substituant la valeur de μ_1, μ_2, μ_3 donnée plus haut, on obtient après groupement des termes et division par at

$$\text{Log}\,\frac{p}{a} = A - B\,\text{Log}\,t - \frac{c}{t} + D\,\frac{p}{t}$$

en posant

$$A = \frac{H + \lambda H' - (1 + \lambda)H'' - c - a - \lambda K' + (1 + \lambda)K''}{a}$$

$$B = \frac{(1 + \lambda)K'' - \lambda K' - c - a}{a}$$

$$C = \frac{E + \lambda E' - (1 + \lambda)E'}{a} \qquad D = \frac{(1 + \lambda)v'' - \lambda v'}{a}$$

matière est entièrement déterminée par une seule variable m. On peut obtenir les équations fondamentales

---

On peut conclure de là qu'une équation de même forme peut être appliquée à un gaz parfait en équilibre avec un liquide dont il forme un des constituants indépendamment variables, pourvu que la chaleur spécifique et la densité du liquide soient entièrement déterminées par sa composition avec cette restriction que dans ce cas, les lettres A, B, C et D représentent des grandeurs qui varient avec la composition du liquide. Mais ce cas mérite d'être étudié plus en détail; on a pour le liquide d'après A

$$\frac{\zeta}{m} = \mu = \mathrm{K}t - \mathrm{K}t \operatorname{Log} t - \mathrm{H}'t + \mathrm{V}p + \mathrm{E}'$$

où K, H', V, E' représentent des quantités qui dépendent seulement de la composition du liquide. On peut donc écrire

$$\zeta = \mathbf{K}t - \mathbf{K}t \operatorname{Log} t - \mathbf{H}t + \mathbf{V}p + \mathbf{E}$$

où **K**, **H**, **V**, **E** représentent des fonctions de m_1 et m_2 (quantités des différents constituants du liquide). Par suite d'après (92),

$$\mu_1 = \frac{d\mathbf{K}}{dm_1} t - \frac{d\mathbf{K}}{dm_1} t \operatorname{Log} t - \frac{d\mathbf{H}}{dm_1} t + \frac{d\mathbf{V}}{dm_1} p + \frac{d\mathbf{E}}{dm_1}$$

Si le constituant auquel ce potentiel se rapporte est aussi celui qui forme le gaz, on doit avoir d'après (269)

$$\operatorname{Log} \frac{p}{a} = \frac{\mathrm{H} - c - a}{a} + \frac{c + a}{a} \operatorname{Log} t + \frac{\mu_1 - \mathrm{E}}{at}$$

Éliminant μ_1 on obtient l'équation

$$\operatorname{Log} \frac{p}{a} = \mathrm{A} - \mathrm{B} \operatorname{Log} t - \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{D}} + \mathrm{D} \frac{p}{t}$$

dans laquelle A, B, C, D représentent des quantités qui dépendent seulement de la composition du liquide, c'est-à-dire

$$\mathrm{A} = \frac{1}{a}\left(\mathrm{H} - \frac{d\mathbf{H}}{dm_1} - c - a + \frac{d\mathbf{K}}{dm_1}\right)$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{a}\left(\frac{d\mathbf{K}}{dm_1} - c - a\right)$$

$$\mathrm{C} = \frac{1}{a}\left(\mathrm{E} - \frac{d\mathbf{E}}{dm_1}\right) \qquad \mathrm{D} = \frac{1}{a}\left(\frac{d\mathbf{V}}{dm_1}\right)$$

Relativement aux équations qui viennent d'être établies, le lecteur peut lire comparativement le mémoire du professeur Kirchoff, *Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsaure.* (*Pogg. An.*. t. CIV (1858), p. 672) et celui du Dr Rankine, *On saturated vapors* (Phil. Mag, vol. XXXI (1868), p. 199).

correspondantes pour un mélange de gaz dans lequel la proportion des constituants est variable, au moyen des considérations suivantes :

C'est une loi, qui comporte des vérifications expérimentales très nombreuses et dans bien des cas très exactes, que, si plusieurs substances solides ou liquides qui émettent des gaz ou vapeurs différents, sont simultanément en équilibre avec un mélange de ces gaz (en laissant de côté le cas où des réactions chimiques se produiraient entre les gaz) la pression du mélange de gaz est égale à la somme des pressions des gaz émis à la même température par les différentes substances solides ou liquides prises séparément. Le potentiel dans l'un des liquides ou des solides pour les substances émises à l'état gazeux a à peu près la même valeur lorsque le solide ou le liquide est en équilibre, soit avec le mélange de gaz, soit avec sa seule vapeur. La différence des pressions dans les deux cas amènera une certaine différence dans la valeur du potentiel, mais cette différence sera très petite, comme on peut le conclure de l'équation

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,\,m} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t.\,p.\,m} \qquad (272)$$

qui peut être obtenue de l'équation (92). Dans la plupart des cas, il y aura une certaine absorption par chaque liquide des gaz émis par les autres, mais comme il est bien connu que la règle ci-dessus ne s'applique pas aux cas dans lesquels une semblable absorption se produit d'une façon notable, on peut conclure que l'influence de cette circonstance dans le cas considéré est de minime importance. Si l'on néglige les légères différences dans les valeurs des potentiels résultant de ces circonstances, la loi peut être énoncée comme suit :

La pression d'un mélange de différents gaz est égale à la somme des pressions individuelles des différents gaz pris isolément à la même température et avec le même potentiel.

Pour se faire une idée précise de la signification pratique de cette loi ainsi énoncée, par rapport à l'équilibre des deux liquides avec le mélange des vapeurs qu'ils émettent, on peut imaginer un long tube courbé aux deux extrémités et courbé en forme de W, contenant dans chacune de ses courbures inférieures l'un des liquides, et au-dessus de ces liquides, les vapeurs séparées vers les deux extrémités du tube, et le mélange au milieu. On peut supposer le tout en équilibre, la différence de pression des gaz étant contrebalancée par les hauteurs des colonnes liquides. Il est évident, d'après les principes établis pages 145 à 155, que le potentiel pour chacun des gaz aura la même valeur dans le mélange et dans les gaz séparés, à un même niveau; par suite d'après la loi, suivant l'énoncé qui vient d'en être donné, la pression dans le mélange de gaz est égale à la somme des pressions des gaz séparés, *toutes ces pressions étant mesurées au même niveau.* Les expériences qui ont servi à établir la loi, se rapportent plutôt aux gaz considérés dans le voisinage des surfaces liquides. Cependant, quoique les différences de niveau puissent être considérables, les différences correspondantes de pression dans les colonnes gazeuses seront certainement très petites dans les cas qui peuvent être considérés comme se rapportant aux gaz parfaits, ce qui exclut les grandes pressions.

Si l'on applique la loi ci-dessus à un mélange de gaz parfaits, en distinguant par des indices numériques placés en bas les grandeurs relatives aux différents gaz et indiquant par Σ_1 la somme de tous les termes

semblables obtenus en permutant ces indices numériques, on aura, d'après (270),

$$p = \Sigma_1 \left(a_1 e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}} t^{\frac{c_1 + a_1}{a_1}} c^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \right)$$

Il sera légitime de considérer provisoirement cette équation, comme l'équation fondamentale définissant un mélange gazeux parfait, et ensuite de justifier la convenance d'une semblable définition par les propriétés que l'on pourra en déduire.

Il sera nécessaire, en particulier, de montrer qu'un mélange gazeux parfait ainsi défini, a, quand la proportion de ses constituants reste constante, toutes les propriétés précédemment attribuées à un gaz parfait de composition invariable ; il sera utile aussi d'étudier de plus près et plus rigoureusement l'équilibre d'un semblable mélange gazeux avec des solides ou des liquides par rapport à la loi précédemment énoncée.

En différentiant et comparant avec (98), on obtient

$$\frac{\eta_1}{v} = \Sigma_1 \left(\left(c_1 + a_1 - \frac{\mu_1 - E_1}{t} \right) e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}} t^{\frac{c_1}{a_1}} e^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \right) \tag{274}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{m_1}{v} &= e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}} t^{\frac{c_1}{a_1}} e^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \\ \frac{m_2}{v} &= e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}} t^{\frac{c_2}{a_2}} e^{\frac{\mu_2 - E_2}{a_2 t}} \\ \text{etc.} \quad & \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \end{aligned}\right\} \tag{275}$$

L'équation (275) montre que la relation entre la température, la densité d'un constituant et son potentiel est indépendante de la présence des autres constituants.

Ces équations peuvent aussi s'écrire

$$\left.\begin{array}{l}\mu_1 = E_1 + t\left(c_1 + a_1 - H_1 - c_1 \operatorname{Log} t + a_1 \operatorname{Log} \frac{m_1}{v}\right) \\ \text{etc.} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots\end{array}\right\} \quad (276)$$

Éliminant μ_1, μ_2 de (273) et (274) au moyen de (275) et (276), on obtient :

$$p = \Sigma_1 \frac{a_1 m_1 t}{V} \qquad (277)$$

$$\eta = \Sigma_1 \left(m_1 H_1 + m_1 c_1 \operatorname{Log} t + m_1 a_1 \operatorname{Log} \frac{v}{m_1}\right) \quad (278)$$

L'équation (277) exprime la loi bien connue que la pression dans un mélange de gaz est égale à la somme des pressions que les gaz constituants prendraient s'ils existaient isolément avec le même volume et la même température. L'équation (278) exprime une loi analogue relative aux mélanges gazeux.

De (276) et (277), on peut facilement obtenir l'équation fondamentale entre ψ, t, v, m_1, m_2. Car en substituant dans (94) les valeurs de p, μ_1, μ_2, tirées de ces équations, on obtient

$$\psi = \Sigma_1 (E_1 m_1 + m_1 t\left(c_1 - H_1 - c_1 \operatorname{Log} t + a_1 \operatorname{Log} \frac{m_1}{v}\right) \quad (279)$$

Si l'on regarde les proportions des divers constituants comme constantes, cette équation peut être simplifiée en écrivant

$$\begin{array}{rcl} m & \text{pour} & \Sigma_1 m_1 \\ cm & — & \Sigma_1 (c_1 m_1) \\ am & — & \Sigma_1 (a_1 m_1) \\ Em & — & \Sigma_1 (E_1 m_1) \\ Hm - am \operatorname{Log} m & — & \Sigma_1 (H_1 m_1 - a_1 m_1 \operatorname{Log} m_1) \end{array}$$

Les valeurs de c, a, E et H seront alors constantes et m représentera la quantité totale de gaz. Comme cette

équation sera ainsi ramenée à la forme de (260), il est évident qu'un mélange gazeux parfait, tel qu'il est défini par (273) ou (279), aura, si la proportion de ses constituants reste constante, toutes les propriétés que l'on a attribuées à un gaz parfait de composition invariable. Les relations entre les chaleurs spécifiques du mélange gazeux à volume constant et à pression constante, et les chaleurs spécifiques de ses constituants sont exprimées par les équations

$$c = \Sigma_1 \frac{m_1 c_1}{m} \tag{280}$$

et

$$c + a = \Sigma_1 \frac{m_1 (c_1 + a_1)}{m} \tag{281}$$

On a déjà vu que les valeurs de t, v, m_1, μ dans un mélange de gaz sont telles qu'elles pourraient appartenir au constituant G_1 (auquel m_1 et μ_1 se rapportent) existant isolément. Si l'on appelle p_1, η_1, ψ_1, ε_1, χ_1, ζ_1, la valeur des diverses grandeurs que les lettres représentent déterminées pour le gaz G_1 pris isolément, et si l'on étend cette notation aux autres constituants, on doit avoir d'après (273), (274) et (279),

$$p = \Sigma_1 p_1 \qquad \eta = \Sigma_1 \eta_1 \qquad \psi = \Sigma_1 \psi_1 \tag{282}$$

tandis que d'après (87), (89) et (91),

$$\varepsilon = \Sigma_1 \varepsilon_1 \qquad \chi = \Sigma_1 \chi_1 \qquad \zeta = \Sigma_1 \zeta_1 \tag{283}$$

Les grandeurs p, η, ψ, ε, χ, ζ, relatives aux mélanges gazeux peuvent donc être regardées comme composées de parties qui peuvent être attribuées à différents constituants, de telle façon qu'il existe entre ces fractions de chacune de ces grandeurs attribuées à chaque constituant et le potentiel de ce constituant, sa température et son volume, la même relation que si ce constituant exis-

tait isolément. C'est dans ce sens que l'on doit comprendre la loi de Dalton, que chaque gaz est un vide pour tout gaz différent.

Il faut remarquer que ces relations sont compatibles et possibles pour un mélange de gaz qui ne seraient pas des gaz parfaits et, par suite, ne sont sujettes à aucune limitation du fait des propriétés thermodynamiques des différents gaz particuliers. Elles sont toutes des conséquences de la loi, que la pression dans un mélange de différents gaz est égale à la somme des pressions que posséderait chacun des gaz pris isolément à la même température et avec le même potentiel. Car soit p_1 η_1 ε_1 ψ_1 χ_1 ζ_1 p_2 ... etc., se rapportant à différents gaz pris isolément avec le même volume, la même température et le même potentiel que dans le mélange gazeux ; si

$$p = \Sigma_1 p_1$$

alors

$$\left(\frac{dp}{d\mu_1}\right)_{t\mu_2 \dots \mu_n} = \left(\frac{dp_1}{d\mu_1}\right)_t$$

par suite, d'après (98), la quantité d'un constituant gazeux G dans le mélange gazeux et dans le gaz séparé auquel se rapportent p_1, η_1, etc., est le même et, par suite, peut être représentée par le même symbole m_1. Ainsi

$$\eta = v\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\mu_t \dots \mu_n} = v\Sigma_1\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\mu_1} = \Sigma_1\eta_1$$

d'où également d'après (93) à (96),

$$\varepsilon = \Sigma\varepsilon_1 \qquad \psi = \Sigma_1\psi_1 \qquad \chi = \Sigma_1\chi_1 \qquad \zeta = \Sigma_1\zeta_1$$

Ces mêmes relations seront encore exactes toutes les fois que la valeur de ψ pour le mélange gazeux sera égale à la somme des valeurs de cette fonction pour les diffé-

rents constituants gazeux pris isolément en même quantité que dans le mélange gazeux et avec la température et le volume de ce mélange. Car si p_1 η_1 ε_1 ψ_1 χ_1 ζ_1, p_2, etc., se rapportent aux constituants existant ainsi isolément, on doit avoir

$$\psi = \Sigma_1 \psi_1$$

d'où

$$\left(\frac{d\psi}{dm_1}\right)_{t,\, v,\, m} = \left(\frac{d\psi_1}{dm_1}\right)_{t,\, v} \text{ (1)}$$

donc d'après (88), le potentiel μ_1 a la même valeur dans le mélange gazeux et dans le gaz G, pris isolément. En outre

$$\eta = -\left(\frac{d\psi}{dt}\right)_{v,\, m} = -\Sigma_1\left(\frac{d\psi_1}{dt}\right)_{v,\, m} = \Sigma_1 \eta_1$$

et

$$p = -\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{t,\, m} = -\Sigma_1\left(\frac{d\psi_1}{dv}\right)_{t,\, m} = \Sigma_1 p_1$$

d'où

$$\varepsilon = \Sigma_1 \varepsilon_1 \qquad \chi = \Sigma_1 \chi_1 \qquad \zeta = \Sigma_1 \zeta_1$$

Toutes les fois que différents corps se réunissent sans échange de travail, ni de chaleur entre eux, et l'extérieur, l'énergie du corps formé est nécessairement égale à la somme des énergies du corps réunies. Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, quand les températures initiales des masses gazeuses qui sont réunies sont les mêmes (que les masses gazeuses en question soient des gaz tout à fait différents, ou des mélanges gazeux diffé-

(1) La lettre m mise en indice inférieur après un coefficient différentiel se rapportant à un corps formé de plusieurs constituants indépendamment variables est employée ici, comme dans tout ce mémoire, pour indiquer que chacune des quantités m_1, m_2 ... m_n doit être regardée comme constante dans la différentiation, à moins que la différentielle de l'une de ces quantités ne figure dans l'expression à laquelle l'indice est appliqué.

rant seulement par la proportion de leurs constituants), la condition mentionnée ci-dessus ne peut être remplie que si la température du mélange résultant est aussi la même. Donc, dans les cas semblables, la température finale sera égale à la température initiale.

Si l'on considère une colonne verticale d'un mélange de gaz parfaits qui est en équilibre et que l'on représente les densités de ses constituants en deux points différents par γ_1 et γ'_1, on aura, d'après (275) et (234),

$$\frac{\gamma_1}{\gamma'_1} = e^{\frac{\mu_1 - \mu'_1}{a_1 t}} = e^{g\frac{h' - h}{a_1 t}} \qquad (284)$$

De cette équation, dans laquelle on peut regarder les quantités marquées des accents comme constantes, il résulte que la relation entre la densité de l'un des constituants et la hauteur n'est pas influencée par la présence des autres constituants.

Le travail produit ou dépensé dans la séparation ou la réunion réversible d'un mélange de gaz parfaits à température constante, ou tout au moins à égalité des températures initiales et finales des masses gazeuses et de l'unique source de chaleur ou de froid employée se calculera en faisant la différence des sommes des valeurs de ψ pour les masses gazeuses initiales et finales (voir pages 57 à 59). Il est évident, d'après la forme de l'équation (279) que ce travail est égal à la somme des quantités de travail qui seraient dépensées ou produites en amenant chaque constituant pris isolément à éprouver le même changement de densité qu'il fait dans la transformation pour laquelle on étudie le travail mis en jeu[1].

(1) Ce résultat a été donné par Lord Rayleigh (Phil. Mog, t. 49 (1875), p. 311). On remarquera que l'équation (279) peut être déduite immédiatement de ce principe en la rapprochant de l'équation (260) qui exprime les propriétés habituellement attribuées aux gaz parfaits.

Revenons maintenant à l'étude de l'équilibre d'un liquide avec le gaz qu'il émet en tant qu'il est influencé par la présence de différents autres gaz, en supposant toujours que la masse gazeuse en contact avec le liquide puisse être considérée comme un mélange de gaz parfaits. On peut d'abord remarquer que la densité du gaz émis par le liquide ne sera pas modifiée par la pression des autres gaz, s'ils ne se dissolvent pas dans le liquide et si celui-ci est protégé d'une façon quelconque contre la pression supplémentaire de ces nouveaux gaz. Ceci peut être obtenu en séparant le liquide et les masses gazeuses par un diaphragme perméable au liquide. Il sera alors facile de maintenir le liquide à une pression constante qui ne sera pas plus grande que celle qu'il posséderait dans sa propre vapeur. Le potentiel dans le liquide pour la substance qui émet un gaz restera alors constant, par suite aussi le potentiel de la même substance à l'état gazeux, ainsi que sa densité; la fraction de la pression totale due à ce gaz ne sera donc pas modifiée par la présence des autres constituants de la masse gazeuse.

Mais si le gaz et le liquide sont en contact dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire suivant une surface plane, la pression des deux côtés est nécessairement la même et aussi la valeur du potentiel pour un constituant quelconque S_1 commun aux deux masses. On peut supposer que la densité d'un des constituants gazeux insolubles varie, tandis que la composition du liquide et sa température sont maintenues constantes. Si l'on représente les accroissements de potentiel et de pression de S_1 par $d\mu_1$ et dp, on aura d'après (272)

$$d\mu_1 = \left(\frac{dm_1}{dp}\right)^{(L)}_{t.\,m} dp = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t.\,p.\,m} dp$$

L'indice (L) indique que l'expression qui en est affectée se rapporte au liquide. (Les expressions dépourvues de cet indice se rapportent au gaz seul, ou au gaz et au liquide ensemble.) En outre, puisque le gaz est un mélange gazeux parfait, la relation entre p_1 et μ_1 est la même que si le constituant S_1 se trouvait isolé à la même température ; donc en raison de (268)

$$d\mu_1 = a_1 t d \operatorname{Log} p_1$$

par suite . .

$$a_1 t d \operatorname{Log} p_1 = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t,p,m} dp \qquad (285)$$

Cette équation peut être intégrée immédiatement si l'on regarde le coefficient différentiel du second membre comme constant, ce qui sera une approximation très voisine de la réalité. On peut obtenir un résultat plus simple, mais pas aussi exact en écrivant l'équation sous la forme

$$dp_1 = \gamma_1 \left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t,p,m} dp \qquad (286)$$

où γ_1 représente la densité du constituant S_1 dans le gaz et intégrant en regardant aussi cette quantité comme constante. Cela donnera

$$p_1 - p'_1 = \gamma_1 \left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t,p,m} (p - p') \qquad (287)$$

où p' et p' représentent les valeurs de p_1 et de p quand le constituant insoluble du mélange gazeux manque complètement. On remarquera que $p - p'$ est à peu près égal à la pression du constituant insoluble dans la phase du mélange gazeux à laquelle p_1 correspond. S_1 n'est

pas nécessairement le seul constituant commun du gaz et du liquide. S'il y en a d'autres, on pourra trouver l'accroissement de cette partie de la pression qui appartient à chacun d'eux par des équations différant de la précédente seulement par les indices inférieurs de chaque terme.

Considérons maintenant l'effet d'un gaz qui est absorbé dans une certaine mesure et qui doit par suite, en toute rigueur, être considéré comme un constituant du liquide. On commencera par envisager d'une façon générale l'équilibre d'un mélange de gaz de deux constituants avec un liquide formé des mêmes constituants. Employant une notation semblable à la précédente, on aura, d'après (98), à température constante

$$dp = \gamma_1 d\mu_1 + \gamma_2 d\mu_2$$

et

$$dp = \gamma_1^{(L)} d\mu_1 + \gamma_2^{(L)} d\mu_2$$

d'où

$$(\gamma_1^{(L)} - \gamma_1) d\mu_1 = (\gamma_2 - \gamma_2^{(L)}) d\mu_2$$

Puisque la masse gazeuse est un mélange gazeux parfait

$$d\mu_1 = \frac{a_1 t}{p_1} dp_1 = \frac{dp_1}{\gamma_1} \quad \text{et} \quad d\mu_2 = \frac{a_2 t}{p_2} dp_2 = \frac{dp_2}{\gamma_2}$$

donc

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = \left(1 - \frac{\gamma_2^{(L)}}{\gamma_2}\right) dp_2 \qquad (288)$$

On peut maintenant supposer que S_1 est le constituant principal du liquide et S_2 un gaz qui est absorbé faiblement par le liquide. Dans les cas semblables, il est bien connu que le rapport des densités de la substance S_2 dans le liquide et dans le gaz est à une température

donnée sensiblement constante. Si l'on représente par A cette constante

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = (1 - A)\, dp_2 \qquad (289)$$

Il serait facile d'intégrer cette équation en regardant γ_1 comme variable, mais comme les variations de la valeur de p_1 sont nécessairement très petites, on obtiendra une précision suffisante en regardant γ_1 aussi bien que $\gamma_1^{(L)}$ comme constants. On aura ainsi :

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) (p_1 - p'_1) = (1 - A) p_3 \qquad (290)$$

dans laquelle p'_1 représente la tension de vapeur saturée du liquide S_1 à l'état de pureté. On remarquera que si $A = 1$, la présence du gaz S_2 ne modifiera ni la pression, ni la densité du gaz S_1. Quand $A < 1$, la pression et la densité du gaz S_1 sont plus grandes que si S_2 était absent, et quand A est > 1, c'est l'inverse qui se produit.

Les propriétés d'un mélange idéal de gaz (suivant la définition qui a été admise) en équilibre avec des liquides ou des solides ont été longuement développées, parce que c'est seulement par rapport à ces propriétés qu'il y a une différence avec les propriétés généralement attribuées aux gaz parfaits. Étant donné que la pression d'un gaz saturé d'une vapeur est généralement indiquée comme étant un peu moindre que la somme de la pression du gaz, calculée d'après sa densité, et de la tension de vapeur mesurée dans le vide, tandis que d'après la formule, cette pression totale devrait être plus grande, quand le gaz est insoluble, il semble qu'à ce point de vue la formule soit moins précise que la règle qui ferait la pression d'un gaz saturé d'une vapeur égale à la

somme des deux pressions mentionnées. Le lecteur remarquera cependant que la grandeur des quantités en jeu n'est pas telle qu'il y ait lieu d'y attacher une grande importance.

Il faut aussi remarquer que l'énoncé admis de la loi de Dalton qui a servi à compléter la théorie des mélanges gazeux (par rapport à une certaine classe de leur propriété) n'affirme rien en ce qui concerne les corps solides ou liquides. Tandis que la loi ordinairement admise que la densité d'un gaz en équilibre avec un liquide ou un solide n'est pas modifiée par la présence de différents gaz qui ne sont pas absorbés par le liquide ou le solide, si elle était prise à la lettre, entraînerait des conséquences relatives aux solides et aux liquides qui seraient tout à fait inadmissibles. Pour le montrer, admettons provisoirement l'exactitude de la loi énoncée. Soit S_1 le constituant commun aux masses gazeuses et solides ou liquides et S_2 le gaz insoluble; les quantités relatives à la masse gazeuse seront indiquées quand cela sera nécessaire par l'indice (G) et celles relatives au solide ou au liquide par l'indice (L). Pendant que le gaz est en équilibre avec le liquide ou le solide donnons à la quantité de S_2 qu'il renferme l'accroissement dm_2, son volume, la quantité de l'autre constituant et la température restant constants. Le potentiel de S_1 dans la masse gazeuse croîtra de

$$\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)^{(G)}_{t,\,v,\,m} dm_2$$

et la pression de

$$\left(\frac{dp}{dm_2}\right)^{(G)}_{t,\,v,\,m} dm_2$$

Le liquide ou le solide restant en équilibre avec le

gaz doit éprouver les mêmes variations des valeurs de μ_1 et p. Mais d'après (272)

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)^{(L)}_{t,\,m} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t,\,p,\,m}$$

donc

$$\left(\frac{dv}{dm_1}\right)^{(L)}_{t,\,p,\,m} = \frac{\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)^{(G)}_{t,\,v,\,m}}{\left(\frac{dp}{dm_2}\right)^{(G)}_{t,\,v,\,m}}$$

On remarquera que le premier membre de cette équation se rapporte seulement au solide ou au liquide et le second membre seulement au gaz. On peut supposer maintenant que la même masse gazeuse est capable d'être en équilibre avec différents liquides et solides; le premier membre de l'équation devrait alors avoir dans tous les cas la même valeur, ce qui est absolument impossible. Dans le cas le plus simple, celui où le liquide, le solide sont de nature identique avec la vapeur qu'ils émettent, il est évident que l'expression en question représente l'inverse de la densité du solide ou du liquide. Par suite, si un gaz est en équilibre avec l'un de ses constituants à la fois dans l'état solide et l'état liquide (ainsi que la vapeur d'eau est en équilibre avec l'eau et la glace) il serait nécessaire que le solide et le liquide aient la même densité.

Les considérations précédentes semblent justifier la définition qui a été prise pour un mélange idéal de gaz. Il importe peu d'ailleurs que l'on prenne pour l'expression de cette définition l'équation (273) ou (279) ou toute autre équation fondamentale qui pourrait être déduite des précédentes.

Les équations fondamentales d'un mélange de gaz

idéal correspondant à (255), (265) et (291) peuvent facilement se déduire des précédentes en employant en sens inverse le mode de substitution donné page 165. Elles sont :

$$\Sigma_1(c_1m_1)\,\mathrm{Log}\,\frac{\varepsilon-\Sigma_1(\mathrm{E}_1m_1)}{\Sigma_1(c_1m_1)}=\eta+\Sigma_1\left(a_1m_1\,\mathrm{Log}\,\frac{m_1}{\rho}-\mathrm{H}_1m_1\right)\quad(291)$$

$$\Sigma_1(c_1m_1+a_1m_1)\,\mathrm{Log}\,\frac{\chi-\Sigma_1(\mathrm{E}_1m_1)}{\Sigma_1(c_1m_1+a_1m_1)}=$$
$$\eta+\Sigma_1\left(a_1m_1\,\mathrm{Log}\,\frac{pm_1}{\Sigma_1a_1m_1}-\mathrm{H}_1m_1\right)\quad(292)$$

$$\zeta=\Sigma_1(\mathrm{E}_1m_1+m_1t(c_1+a_1-\mathrm{H}_1))-\Sigma_1(c_1m_1+a_1m_1)t\,\mathrm{Log}\,t$$
$$+\Sigma_1\left(a_1m_1t\,\mathrm{Log}\,\frac{pm_1}{\Sigma_1(a_1m_1)}\right)\quad(293)$$

Les constituants auxquels les équations fondamentales (273), (279), (291), (292) et 293) se rapportent peuvent eux-mêmes être des mélanges de gaz. On peut, par exemple, appliquer les équations fondamentales à un mélange d'hydrogène et d'air, ou à un mélange ternaire dans lequel le rapport de deux constituants est fixe. En fait, la forme de l'équation (279) qui s'applique à un mélange renfermant un nombre déterminé de constituants peut facilement être ramenée, quand les rapports de quelques-uns de ces constituants sont invariables, à celle qui convient à un mélange gazeux renfermant un nombre moindre de constituants. Les substitutions nécessaires sont semblables à celles données page (165). Mais il est indispensable que les constituants soient absolument différents l'un de l'autre par rapport aux gaz dont ils sont formés par mélange. On ne peut pas, par exemple, appliquer l'équation (279) à un mélange gazeux dont les constituants seraient l'oxygène et l'air.

Il serait, il est vrai, facile d'établir une équation fon-

damentale pour un semblable mélange gazeux par rapport aux gaz choisis comme constituants. Une semblable équation serait dérivée de (279) par des substitutions convenables ; mais le résultat serait une équation plus compliquée que (279). Un composé *chimique* cependant doit, en ce qui concerne la loi de Dalton et toutes les équations qui ont été données, être regardé comme entièrement différent de ses constituants. Ainsi un mélange d'hydrogène, d'oxygène et de vapeur d'eau doit être regardé comme un mélange gazeux ternaire ayant comme constituants les trois substances mentionnées. Cela est certainement vrai quand les quantités du gaz composé et celles de ses composants sont toutes indépendamment variables dans le mélange gazeux à pression et température constantes. Le cas dans lequel ces quantités ne sont pas ainsi indépendamment variables sera ultérieurement envisagé.

Conséquences relatives aux potentiels dans les solides et les liquides.

Des équations telles que (264), (268), (276), par lesquelles les valeurs des potentiels dans les gaz isolés ou mélangés de gaz peuvent être déduites de grandeur directement mesurables, présentent un intérêt qui n'est pas limité à la théorie du gaz. Puisque, en effet, les potentiels des constituants indépendamment variables qui sont communs à un liquide et à des masses gazeuses coexistantes ont de part et d'autre la même valeur, ces expressions donneront le moyen de déterminer pour les liquides au moins d'une façon approchée le potentiel de chacun de leurs constituants capables de prendre l'état gazeux. Bien que

tous les états du liquide ne puissent pas exister au contact d'une masse gazeuse, il sera toujours possible, quand un des constituants du liquide sera volatil, de l'amener par un changement de pression, en laissant sa température et sa composition constante, à un état auquel corresponde une phase coexistante gazeuse dans lequel les valeurs des potentiels des constituants volatiles du liquide peuvent être déterminées d'après la densité que possèdent ces substances dans la vapeur. Les variations des potentiels dans le liquide par le fait des changements de pression seront généralement tout à fait négligeables en regard des changements corrélatifs des variations de température ou de composition; ils peuvent du reste être facilement calculés au moyen de l'équation (272). Les mêmes considérations sont applicables aux solides volatils en ce qui concerne la détermination du potentiel de la substance formant le solide.

Comme application de cette méthode de déterminer les potentiels dans les liquides, on peut faire usage de la loi de Henry, relative à l'absorption des gaz par les liquides, pour déterminer la relation qui existe entre la quantité d'un gaz contenu dans un liquide et son potentiel. Supposons le liquide en équilibre avec le gaz et convenons que $m_1^{(G)}$ représente la quantité du gaz existant sous l'état gazeux $m_1^{(L)}$ la quantité de la même substance contenue dans le liquide, μ_1 le potentiel commun de cette substance dans le gaz et le liquide $v_{(G)}$ et $v_{(L)}$ le volume des gaz et du liquide. Quand le gaz absorbé ne forme qu'une très petite partie de la masse liquide on a d'après la loi d'Henry

$$\frac{m_1^{(L)}}{v^{(L)}} = A \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}} \qquad (294)$$

où A est une fonction de la température ; en outre, d'après (276), on a

$$\mu_1 = B + C \operatorname{Log} \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}} \qquad (295)$$

B et C représentant également des fonctions de la température. Donc

$$\mu_1 = B + C \operatorname{Log} \frac{m_1^{(L)}}{A v^{(L)}} \qquad (296)$$

On verra (en négligeant la différence de notation) que cette équation est d'une forme équivalente à celle de (216) qui a été déduite de considérations *a priori* sur une relation probable entre la quantité d'un constituant peu abondant et son potentiel. Quand un liquide absorbe en même temps plusieurs gaz, il existera plusieurs équations de la même forme que (296) qui se vérifieront simultanément et peuvent être considérées comme équivalentes aux équations (217) et (218). Les quantités A et C dans l'équation (216) avec les quantités correspondantes de (217) et (218) ont été regardées comme des fonctions de la pression et de la température, mais, comme les potentiels dans les liquides sont peu influencés par la pression, on peut admettre que dans les liquides ces quantités ne sont fonctions que de la température seule.

Au sujet des équations (216), (217) et (218) on peut maintenant remarquer que d'après (264) et (276) elles se vérifient dans les gaz parfaits et mélanges gazeux semblables, non seulement pour les constituants qui ne forment qu'une petite partie du tout le mélange gazeux, mais encore pour des mélanges quelconques non seulement d'une façon approchée, mais encore en toute rigueur. Il faut noter que dans ce cas les quantités A et C ne sont fonctions que de la température seule, et ne

dépendent aucunement de la nature de toute la masse gazeuse, mais seulement de celle du constituant particulier auquel elles se rapportent. Or tous les corps gazeux sont généralement supposés obéir à des lois se rapprochant de celles des gaz parfaits lorsqu'ils sont suffisamment raréfiés, on peut donc considérer toutes ces équations comme approximativement exactes pour tous les corps gazeux dont la densité est assez petite. Quand la densité de la masse gazeuse est très grande, mais que la densité isolée d'un constituant est faible, il est probable que les équations sont encore exactes, mais alors les valeurs de A et C peuvent ne pas être entièrement indépendantes de la pression, ou de la composition de la masse en ce qui concerne ses principaux constituants. Ces équations s'appliqueront encore, comme on vient de le voir, aux potentiels dans les corps liquides pour les constituants dont la densité dans le liquide est très faible, pourvu que ces constituants existent aussi à l'état gazeux et se conforment à la loi de Henry.

Cela semble indiquer que la loi exprimée par ces équations comporte des applications très générales.

Considérations relatives à l'accroissement d'entropie résultant du mélange des gaz par diffusion.

En partant de l'équation (278) on peut facilement calculer l'accroissement d'entropie qui se produit quand deux gaz sont mêlés par diffusion à pression et température constantes. Supposons que les quantités des gaz soient telles que chacun d'eux occupe initialement la moitié du volume total. En désignant ce volume par V l'accroissement d'entropie sera

$$m_1 a_1 \operatorname{Log} V + m_2 a_2 \operatorname{Log} V - m_1 a_1 \operatorname{Log} \frac{V}{2} - m_2 a_2 \operatorname{Log} \frac{V}{2}$$

ou

$$(m_1a_1) - m_2a_2) \operatorname{Log} 2$$

or

$$m_1a_1 = \frac{pV}{2t} \qquad m_2a_2 = \frac{pV}{2t}$$

Par conséquent, l'accroissement d'entropie aura pour valeur

$$\frac{pV}{t} \operatorname{Log} 2 \qquad (297)$$

Il est à remarquer que la valeur de cette expression ne dépend pas de la nature des gaz en question, pourvu que leur quantité soit bien celle qui a été admise, à condition pourtant que les gaz mêlés soient de nature différente. Si l'on mettait en contact deux masses d'un même gaz elles se mêleraient encore, mais il n'y aurait plus d'accroissement d'entropie. Mais au sujet de la relation qui existe entre ce cas et le précédent, il faut se bien pénétrer des considérations suivantes. Quand on dit que lorsque deux gaz différents se mêlent par diffusion, comme on l'a supposé, l'énergie de toute la masse reste constante et son entropie éprouve un certain accroissement, cela veut dire que les deux gaz pourraient être séparés et ramenés à leur volume et leur température primitifs au moyen de certains changements dans les corps extérieurs, par exemple par le passage d'une certaine quantité de chaleur d'un corps chaud à un corps plus froid. Mais quand on dit que, lorsque deux masses de gaz de même nature sont mêlées dans les mêmes circonstances, il n'y a pas de changement d'énergie ni d'entropie, cela ne veut pas dire que les gaz qui ont été mêlés peuvent être séparés sans aucun changement des corps extérieurs. Au contraire, la séparation de ces gaz est entièrement impossible. On

dit que l'énergie et l'entropie des masses de gaz sont les mêmes après le mélange qu'avant, parce que l'on ne peut reconnaître aucun changement dans l'état des masses gazeuses. De même, lorsque des gaz différents sont mêlés, si l'on cherche quel changement des corps extérieurs sera nécessaire pour ramener le système à son état initial, on n'entend pas un état dans lequel chaque molécule occuperait exactement la même position qu'au premier moment, mais seulement un état impossible à distinguer du précédent par ses propriétés sensibles. C'est à des états des systèmes aussi incomplètement définies que se rapportent les problèmes de la thermodynamique.

Mais si ces considérations expliquent pourquoi le mélange de gaz semblables est autre que celui de gaz différents, il n'en est pas moins remarquable de voir que l'accroissement d'entropie résultant du mélange de gaz différents est, dans les cas tels que celui qui a été supposé, indépendant de la nature des gaz.

On peut maintenant, sans toucher aux lois générales des gaz sur lesquelles s'appuient les équations, supposer qu'il existe d'autres gaz que ceux qui existent actuellement, et il ne semble y avoir aucune limite au degré de ressemblance qui peut exister entre deux sortes semblables de gaz. Mais l'accroissement d'entropie, dû au mélange de volumes donnés de ces gaz pris à une température et une pression données, serait indépendant du degré de ressemblance ou de dissemblance de ces gaz. On peut même imaginer le cas de deux gaz qui seraient absolument identiques dans toutes leurs propriétés (sensibles et moléculaires) entrant en jeu quand ils existent à l'état de gaz purs ou de mélanges, mais qui différeraient par l'attraction de leurs atomes entre eux et avec les atomes d'autres substances, en conséquence

aussi par leur tendance à se combiner avec ces substances.

Dans le mélange de semblables gaz par diffusion, il se produirait un accroissement d'entropie, bien que le phénomène du mélange envisagé au point de vue dynamique puisse être absolument identique dans ses moindres détails (même pour le chemin parcouru par chaque atome) avec un phénomène qui pourrait se produire sans accroissement d'entropie. A ce point de vue, l'allure de l'entropie contraste singulièrement avec celle de l'énergie. En outre, quand de tels gaz auraient été mêlés, il n'y aurait pas une plus grande impossibilité à séparer les deux espèces de molécules au moyen de leurs mouvements propres dans la masse gazeuse, sans l'intervention d'aucune action étrangère, qu'il n'y en a à séparer une masse homogène en deux parties identiques à celles qui ont primitivement existé séparées, avant d'être mêlées ensemble. En d'autres termes, une diminution d'entropie semble être bien improbable.

Il n'y a peut-être aucun fait dans la théorie moléculaire des gaz aussi bien établi que l'égalité du nombre des molécules dans un volume donné à une pression et une température données, pour toutes les sortes de gaz quand ils sont dans un état auquel puisse s'appliquer les lois des gaz parfaits. Par suite la quantité $\frac{p\ V}{t}$ dans (297) doit dépendre exclusivement du nombre de molécules existant dans le mélange. L'accroissement d'entropie dépend donc du nombre de ces molécules et est indépendant de leur état dynamique, et des différences plus ou moins grandes qui existent entre elles.

Le résultat est semblable quand les volumes des gaz mêlés ne sont pas égaux, et quand plus de deux sortes de gaz sont mêlées ensemble. Si on appelle V_1, V_2... les volumes primitifs des différentes sortes de gaz, et V,

comme précédemment, le volume total, l'accroissement d'entropie peut s'écrire sous la forme

$$\Sigma_1(m_1a_1)\,\mathrm{Log}\,V - \Sigma_1(m_1a_1\,\mathrm{Log}\,v_1)$$

Et si l'on désigne par r_1, r_2 les nombres de molécules des différentes sortes de gaz, on doit avoir

$$r_1 = C\,m_1a_1 \quad ; \quad r_2 = C\,m_2a_2 \; ; \; \text{etc.}$$

où C est une constante. Par suite

$$\frac{v_1}{V} = \frac{m_1a_1}{\Sigma_1(m_1a_1)} = \frac{r_1}{\Sigma_1 r_1}$$

et l'accroissement d'entropie peut s'écrire

$$\frac{\Sigma_1 r_1\,\mathrm{Log}\,\Sigma_1 r_1 - \Sigma_1(r_1\,\mathrm{Log}\,r_1)}{C} \qquad (298)$$

Phases d'énergie dissipée d'un mélange idéal de gaz dont les constituants sont en relations chimiques.

On abordera maintenant l'étude des phases d'énergie dissipée (voir page 121) d'un mélange de gaz parfaits dans lequel le nombre des constituants immédiats est supérieur au nombre des constituants élémentaires.

Supposons d'abord qu'un mélange de gaz parfaits ait pour constituants immédiats les gaz G_1, G_2 et G_3 dont les unités sont représentées par Γ_1, Γ_2, Γ_3 et que, d'après leur composition élémentaire,

$$\Gamma_3 = \lambda_1\Gamma_1 + \lambda_2\Gamma_2 \qquad (299)$$

λ_1 et λ_2 étant des constantes positives telles que $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$. Les phases à envisager sont celles pour lesquelles l'énergie du mélange gazeux est un minimum à entropie et volume constants, et quantités constantes des constituants G_1 et G_2 déterminés par l'analyse élémentaire. Pour de semblables phases on a, d'après (86),

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 \geqq 0 \qquad (300)$$

avec des valeurs correspondantes des différentielles ne faisant pas varier les quantités de G_1 et G_2 déterminées par l'analyse élémentaire. Les valeurs de dm_1, dm_2 dm_3 proportionnelles à λ_1, λ_2 et -1 sont évidemment les seules qui soient compatibles avec cette condition. Donc

$$\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 = \mu_3 \qquad (301)$$

Si l'on substitue dans cette équation les valeurs de μ_1, μ_2, μ_3 prises dans (276), on obtient, après groupement des termes et division par t,

$$\lambda_1 a_1 \operatorname{Log}\frac{m_1}{v} + \lambda_2 a_2 \operatorname{Log}\frac{m_2}{v} - a_3 \operatorname{Log}\frac{m_3}{v}$$
$$= A + B \operatorname{Log} t - \frac{C}{t} \qquad (302)$$

dans laquelle

$$A = \lambda_1 H_1 + \lambda_2 H_2 - H_3 - \lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2 + c_3$$
$$- \lambda_1 a_1 - \lambda_2 a_2 + a_3 \qquad (303)$$
$$B = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 - c_3 \qquad (304)$$
$$C = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2 - E_3 \qquad (305)$$

Si l'on appelle β_1 et β_2 les volumes (déterminés sous des conditions choisies une fois pour toutes de pression et de température) des quantités de gaz G_1 et G_2 qui sont contenus dans l'unité de volume du gaz B_3, on doit avoir

$$\beta_1 = \frac{\lambda_1 a_1}{a_3} \quad \text{et} \quad \beta_2 = \frac{\lambda_2 a_2}{a_3} \qquad (306)$$

et (302) sera ramené à la forme

$$\operatorname{Log}\frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2}}{m_3 V^{\beta_1+\beta_2-1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B}{a_3}\operatorname{Log} t - \frac{C}{a_3 t} \qquad (307)$$

D'autre part, comme d'après (277)

$$pv = (a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_3)\, t \qquad (308)$$

on a en éliminant V

$$\text{Log}\frac{m_1^{\beta_1}\, m_2^{\beta_2}\, p^{\beta_1+\beta_2-1}}{m_3(a_1m_1+a_2m_2+a_3m_3)^{\beta_1+\beta_2-1}}=\frac{A}{a_3}+\frac{B'}{a_3}\,\text{Log}\,t-\frac{C}{a_3t} \tag{309}$$

ou

$$B'=\lambda_1c_1+\lambda_2c_2-c_3+\lambda_1a_1+\lambda_2a_2-a_3 \tag{310}$$

On remarquera que les quantités β_1 et β_2 seront toujours positives, seront des fractions simples et que la valeur de $\beta_1+\beta_2-1$ sera positive ou nulle, suivant que le gaz G_3 est formé en partant de G_1 et G_2 avec ou sans condensation. Si l'on veut admettre, d'après une loi souvent donnée pour la chaleur spécifique des gaz composés que la chaleur spécifique à volume constant d'une quantité d'un gaz G_3 est égale à la somme des chaleurs spécifiques des quantités qu'il renferme du gaz G_1 et G_2, la valeur de B serait zéro. La chaleur dégagée dans les formations d'une unité du gaz G_3 en partant de G_1 et G_2, en dehors de toute action mécanique est, d'après (283) et (257),

$$\lambda_1(c_1t+E_1)+\lambda_2(c_2t+E_2)-(c_3t+E_3)$$

ou

$$Bt+C$$

qui se réduira à C, si la relation ci-dessus relative aux chaleurs spécifiques est remplie. Dans tous les cas, la quantité de chaleur ainsi dégagée, divisée par $a_3\,t^2$ sera égale au coefficient différentiel du second membre de l'équation (307) pris par rapport à t. En outre, la chaleur dégagée dans la formation d'une unité du gaz G_3 en partant du gaz G_1 et G_2 est sous pression constante.

$$Bt+C+\lambda_1a_1t+\lambda_2a_2t-a_3t=B't+C$$

qui est égal au coefficient différentiel du second membre de (309) pris par rapport à t et multiplié par $a_3\,t^2$.

Il résulte de (307) que, sauf dans le cas où $\beta_1 + \beta_2 = 1$, il sera toujours possible, pour des valeurs données finies, mais quelconques de m_1, m_2, m_3 et de t (les valeurs infiniment petites étant exclues aussi bien que les valeurs infiniment grandes), d'assigner au volume une valeur finie telle que le mélange se trouve dans un état d'énergie dissipée. Ainsi, en regardant un mélange d'hydrogène, d'oxygène et de vapeur d'eau comme un mélange de gaz parfaits, il y aura, pour des quantités données de ces trois gaz à une température également donnée, un certain volume sous lequel le mélange sera à l'état d'énergie dissipée. Dans cet état, aucun phénomène semblable à une explosion, aucune formation d'eau sous l'action du platine ne seront possibles. (Si le mélange était dilaté au delà de ce volume, la seule action possible d'un agent catalytique serait de résoudre l'eau en ses éléments.) Il est vrai qu'à la température ordinaire, excepté quand les quantités d'hydrogène ou d'oxygène sont extraordinairement petites par rapport à celle de la vapeur d'eau, l'état d'énergie dissipée correspond à un degré de raréfaction extrême, qui échapperait à toute tentative de réalisation expérimentale. Il faut, en outre, remarquer que la grande raréfaction est tellement défavorable à toute condensation gazeuse qu'il est bien probable que l'action catalytique du platine cesserait à un degré de raréfaction encore bien éloigné de celui qui correspondrait à l'état d'énergie dissipée. Mais pour une démonstration théorique ces grandes raréfactions sont précisément celles pour lesquelles on suppose que les lois des mélanges gazeux parfaits se vérifient le plus exactement.

Mais si le gaz composé G_3 est formé sans condensation (c'est-à-dire si $\beta_1 + \beta_2 = 1$), il résulte de l'équation (307) que la relation entre m_1, m_2 et m_3 nécessaire pour

une phase d'énergie dissipée ne dépend que de la température seule.

Dans tous les cas, si l'on regarde les quantités totales des gaz G_1 et G_2 (telles qu'elles sont définies par l'analyse élémentaire du mélange), ainsi que le volume comme constants, les quantités de ces gaz qui restent non combinés dans une phase d'énergie dissipée, augmenteront avec la température si la formation du composé G_3 *à volume constant* est accompagnée d'un dégagement de chaleur — et également, la pression restant constante, la quantité de ces gaz qui reste non combinée dans une phase d'énergie dissipée augmente avec la température, si la formation du composé G_3 *à pression constante* est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Si $B = o$ (cas qui, on l'a vu, présente une importance particulière), la chaleur due à la formation d'une unité de G_3 aux dépens de G_1 et G_2 sans changement de volume ni de température sera égale à C. Si cette quantité est positive et si les quantités totales des gaz G_1 et G_2 ainsi que le volume ont des valeurs finies, pour une valeur infiniment petite de t (dans une phase d'énergie dissipée) on aura une valeur infiniment petite soit de m_1, soit de m_2; et pour une valeur infinie de t on aura des valeurs finies (ni infiniment petites ni infiniment grandes) de m_1, m_2 et m_3. Si l'on suppose que la pression, au lieu du volume, ait une valeur finie donnée (les autres suppositions restant les mêmes), on aura pour des valeurs infiniment petites de t une valeur infiniment petite soit de m_1, soit de m_2; et pour des valeurs infinies de t des valeurs finies ou infiniment petites de m_3, suivant que $\beta_1 + \beta_2$ est égal à l'unité ou plus grand.

Le cas qui vient d'être considéré est celui d'un mélange ternaire, mais les résultats obtenus peuvent facilement être généralisés. En fait, quel que soit le nombre des

constituants dans un mélange gazeux, s'il y a des relations d'équivalence dans l'analyse élémentaire entre ces constituants, ces relations peuvent être exprimées par une ou plusieurs relations de la forme

$$\lambda_1\Gamma_1 + \lambda_2\Gamma_2 \ldots = 0 \qquad (311)$$

ou Γ_1, Γ_2, etc., représentent les unités des différents gaz constituants et λ_1, λ_2 ... des constantes positives ou négatives, telles que $\Sigma\lambda_1 = o$. D'après (211), combiné avec (86), on obtient pour la phase d'énergie dissipée

$$\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 \ldots = 0$$

ou

$$\Sigma_1(\lambda_1\mu_1) = 0 \qquad (312)$$

Par suite, d'après (276),

$$\Sigma_1\left(\lambda_1 a_1 \operatorname{Log}\frac{m_1}{V}\right) = A + B \operatorname{Log} t - \frac{C}{t} \qquad (313)$$

où A, B, C sont des constantes déterminées par les équations

$$A = \Sigma_1(\lambda_1 H_1 - \lambda_1 c_1 - \lambda_1 a_1) \qquad (314)$$
$$B = \Sigma_1(\lambda_1 c_1) \qquad (315)$$
$$C = \Sigma_1(\lambda_1 E_1) \qquad (316)$$

En outre, puisque $pv = \Sigma_1 (a_1 m_1)\, t$

$$\Sigma_1(\lambda_1 a_1 \operatorname{Log} m_1) - \Sigma(\lambda_1 a_1) \operatorname{Log}\Sigma_1(a_1 m_1) + \Sigma(\lambda_1 a_1) \operatorname{Log} p = A + B' \operatorname{Log} t - \frac{C}{t} \qquad (317)$$

dans laquelle

$$B' = \Sigma_1(\lambda_1 c_1 + \lambda_1 a_1) \qquad (318)$$

S'il y a plus d'une équation de la forme (311), il y en aura plus d'une des formes (313) et (317), qui devront se vérifier simultanément pour les phases d'énergie dissipée.

On remarquera que les relations nécessaires pour une phase d'énergie dissipée entre le volume, la température d'un mélange de gaz parfaits, les quantités des constituants qui prennent part aux phénomènes chimiques, et la pression due à ces constituants ne sont pas influencées par la préserve dans le mélange d'un gaz neutre.

Des équations (312) et (234) il résulte que, s'il y a une phase d'énergie dissipée en un point d'un mélange gazeux parfait en équilibre sous l'influence de la gravité, la totalité du mélange gazeux doit être formée de semblables phases.

Les équations des phases d'énergie dissipée d'un mélange gazeux binaire, dont les constituants sont formés de la même substance, se présentent sous une forme relativement simple. Dans ce cas, les deux constituants ont le même potentiel, et si l'on appelle β le rapport $\frac{a_1}{a_2}$ (rapport des volumes des quantités égales des deux constituants mesurés dans les mêmes conditions de pression et de température), on doit avoir

$$\operatorname{Log} \frac{m_1^\beta}{m_2 V^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B}{a_2} \operatorname{Log} t - \frac{C}{a_2 t} \qquad (319)$$

$$\operatorname{Log} \frac{m_1^\beta p^{\beta-1}}{m_2 (a_1 m_1 + a_2 m_1)^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2} \operatorname{Log} t - \frac{C}{a_2 t} \qquad (320)$$

dans lesquels

$$A = H_1 - H_2 - c_1 + c_2 - a_1 + a_2 \qquad (321)$$

$$B = c_1 - c_2 \qquad B' = c_1 - c_2 + a_1 - a_2 \qquad (322)$$

$$C = E_1 - E_2 \qquad (323)$$

Mélanges gazeux avec des constituants transformables.

Les équations des phases d'énergie dissipée d'un mélange de gaz parfaits, dont quelques-uns des constituants sont, en ce qui concerne leur analyse élémentaire, identiques à d'autres, présentent un intérêt particulier au point de vue de la théorie des mélanges gazeux dont les constituants ne possèdent pas seulement ce genre d'équivalence, mais se transforment encore l'un dans l'autre dans le mélange gazeux même par le fait des variations de pression et de température ; de telle façon que les quantités de ces constituants (immédiats) sont entièrement déterminées, au moins dans une phase permanente du mélange gazeux, par les quantités d'un plus petit nombre de constituants élémentaires en même temps que par la température et la pression. De semblables mélanges gazeux peuvent être définis comme ayant des *constituants transformables*. Les considérations générales développées pages 135 à 145, dont l'application n'est pas limitée aux corps gazeux, suggèrent l'hypothèse que les équations des phases d'énergie dissipée des mélanges de gaz parfaits peuvent s'appliquer à des mélanges tels que ceux qui ont été décrits. Il est pourtant utile de discuter cette question plus en détail.

En premier lieu si l'on considère le cas d'un mélange gazeux, qui diffère seulement d'un mélange ordinaire de gaz parfaits dans lequel quelques-uns des constituants sont équivalents, en ce qu'il existe une complète liberté pour les transformations de ces constituants, il résulte de la formule générale d'équilibre (1) et (2) que l'équilibre est seulement possible pour les phases qui ont été appelées phases d'énergie dissipée, dont quelques-unes

des équations caractéristiques ont été établies dans les pages précédentes.

On pourrait penser que, dans un mélange gazeux remfermant quelques constituants transformables, comme un mélange de gaz parfaits, dont, pour une raison ou une autre, quelques-unes des phases seulement sont capables d'avoir une existence actuelle, il faut en outre admettre que les phases particulières, qui peuvent seules exister, doivent être déterminées par quelque autre principe que celui de la libre transformabilité des constituants (comme si par exemple, le cas était analogue à celui des *liaisons* en mécanique). Il est facile de montrer qu'une semblable hypothèse est tout à fait insoutenable, quand les quantités des constituants immédiats peuvent varier indépendamment par des changements convenables de pression, de température et de la quantité des constituants élémentaires et que l'on admet que les relations entre l'énergie, l'entropie, le volume, la température, la pression et les quantités des différents constituants immédiats sont les mêmes dans le mélange gazeux que dans un mélange parfait dont les constituants ne sont pas transformables.

Appelons les n' constituants immédiats d'un mélange gazeux A m_1, m_2 ... m_n et les quantités de ses n constituants élémentaires M_1 M_2 ... M_n (n étant un nombre plus petit que n') et supposons que pour ce mélange gazeux les quantités ε η, v, t, p, m_1 m_2, etc., satisfassent aux relations d'un mélange gazeux parfait, en outre que la phase du mélange gazeux soit entièrement déterminée par la valeur de M_1, M_2, etc., avec deux des quantités ε, η, v, t, p. On peut évidemment imaginer un mélange gazeux B formé de n' constituants (non transformables) tel que chaque phase de A corresponde avec une phase de B en ce qui concerne les valeurs de ε, η, v, t, p,

m_1, m_2. Supposons maintenant que dans le mélange gazeux A les quantités M_1, M_2 aient des valeurs fixes données et construisons pour le corps ainsi défini la surface ν, η, ε (voir page 100). Construisons également pour le mélange gazeux parfait B la surface ν, η, ε pour tout un groupe de valeurs de m_1, m_2 ... m_n compatibles avec les valeurs données de M_1 M_2, etc., c'est-à-dire pour chaque corps dont la composition *élémentaire* est exprimée par les valeurs données de M_1, M_2. Il résulte immédiatement de ces suppositions que tout point de la surface ν, η, ε relative à A coïncide avec quelque point de l'une des surfaces ν, η, ε relatives à B, non seulement dans leur position, mais aussi dans leur plan tangent (qui représente la pression et la température). Donc la surface ν, η, ε relative à A doit être tangente aux différentes surfaces ν η ε relative à B, et par suite est l'enveloppe de ces surfaces. Il résulte de là que les points qui représentent les phases communes aux deux mélanges gazeux doivent représenter les phases d'énergie dissipée du mélange gazeux B.

Les propriétés d'un mélange gazeux parfait qui ont été attribuées dans la démonstration ci-dessus au mélange gazeux dont les constituants sont transformables sont exprimées par les équations (277) et (278) avec l'équation

$$\varepsilon = \Sigma_1(c_1 m_1 t + m_1 E_1) \qquad (324)$$

Il est habituel d'admettre que dans les mélanges gazeux ayant des constituants transformables, cette transformabilité des constituants est sans influence sur les relations (277) et (324). On ne peut pas en dire autant de l'équation (278). Mais dans un très grand nombre de cas il suffira que l'on admette l'usage des équations (277) et (324). Les cas ici visés sont ceux dans lesquels

pour certaines phases d'un mélange gazeux, les constituants sont transformables, et pour d'autres de compositions voisines, ils ne le sont plus et alors les équations d'un mélange gazeux parfait se vérifient.

S'il n'y a qu'un seul degré de transformabilité entre les constituants (c'est-à-dire si une seule transformation avec son inverse peut avoir lieu entre les constituants) il suffira d'admettre, en ce qui concerne les phases, dans lesquelles la transformation se produit, la validité de l'équation (277) et de la suivante, qui peut être déduite de (324) par différentiation et comparaison avec l'équation (11) qui exprime une relation nécessaire

$$(td\eta - pdv - \Sigma_1(c_1 m_1)dt)_m = 0 \text{ (1)} \qquad (325)$$

On se contentera de donner la démonstration dans ce cas. On remarquera que la signification physique de (325) est que si le mélange gazeux est soumis à des changements de volume et de température, qui ne modifient pas sa composition immédiate, la chaleur absorbée ou dégagée peut être calculée par la même formule que si les constituants n'étaient pas transformables.

Supposons que l'état thermodynamique d'une masse M, semblable à celui qui vient d'être décrit, soit modifié pendant qu'il se trouve dans les limites dans lesquelles les constituants ne sont pas transformables. (Les quantités des constituants immédiats sont donc aussi bien que celles des constituants élémentaires, supposées constantes).

Si l'on emploie la même méthode de représentation géométrique que précédemment, le point représentant le volume, l'entropie et l'énergie de la masse décrira

(1) Cette notation indique que m_1, m_2 sont regardés comme constants.

une ligne de la surface v-η-ε d'un mélange gazeux parfait de constituants non transformables ; la forme et la position de la surface étant déterminées par la composition immédiate de M. Supposons maintenant que la masse soit amenée au delà de ses limites de non transformabilité et que ses changements d'état restent tels qu'ils n'altèrent pas sa composition immédiate. Il est évident que cela sera en général possible. Les exceptions ne pourront se rencontrer que lorsque la limite consistera en phases de composition uniforme. La ligne tracée dans la région de transformabilité doit comme précédemment appartenir à la surface v-η-ε d'un mélange gazeux parfait de constituants intransformables, continuée au delà de la limite de non transformabilité des constituants de M, puisque les variations de volume, d'énergie et d'entropie sont les mêmes que celles qui se produiraient si les constituants n'étaient pas transformables. Mais elle doit aussi appartenir à la surface v-η-ε du corps M qui est un mélange gazeux à constituants transformables. En outre puisque l'inclinaison de chacune de ces surfaces indique la pression et la température des phases par lesquelles le corps passe, ces deux surfaces devront être tangentes l'une à l'autre le long de la ligne qui a été tracée. Puisque la surface v-η-ε du corps M dans la région de transformabilité doit ainsi être tangente à toutes les surfaces représentant les mélanges gazeux parfaits de toute composition immédiate compatible avec la composition élémentaire de M, prise au delà de la région de non transformabilité, en dehors de laquelle leur forme et leur position peuvent être expérimentalement déterminées, la première surface doit être l'enveloppe des dernières et par suite une continuation de la surface des phases d'énergie dissipée dans la région de non transformabilité.

Les considérations précédentes peuvent donner une idée de la probabilité *a priori* des résultats obtenus en appliquant les lois ordinaires des mélanges gazeux aux cas dans lesquels les constituants sont transformables. C'est seulement par des expériences sur les gaz dans des phases où leurs constituants sont transformables que la validité de ces résultats peut être établie.

Les déterminations très précises qui ont été faites de la densité du peroxyde d'azote permettent de soumettre les équations à une véritable épreuve critique. Que cette substance à l'état gazeux doive être regardée comme un mélange de différents gaz, c'est là un fait qui ne peut guère être contesté, car la proportion relative de ses constituants dérivée de sa densité en admettant que l'un des constituants a la formule AzO^2 et l'autre Az^2O^4, est la même que celle déduite de sa coloration en admettant que l'absorption de la lumière est produite par un seul des constituants et est proportionnelle à la densité séparée de ce constituant (1).

MM. Sainte-Claire Deville et Troost (2) ont donné une série de déterminations de ce que l'on appellera ici les *densités relatives* du peroxyde d'azote à diverses températures et sous la pression atmosphérique. On emploie ce terme *densité relative* pour exprimer ce qui est habituellement appelé dans les traités de chimie *densité* tout court ; c'est-à-dire la densité actuelle du gaz divisée par la densité d'un gaz parfait, pris comme étalon, sous la même pression et la même température, ce gaz étalon étant l'air, ou plus exactement un gaz idéal qui a la même densité que l'air au zéro de l'échelle centigrade et sous la pression d'une atmosphère. Pour contrôler

(1) Salet, *Sur la coloration du peroxyde d'azote, Comptes rendus*, t. 67, p. 488.
(2) *Comptes rendus*, t. 64, p. 217.

les équations au moyen de ces déterminations, il sera commode de transformer l'équation (320) de façon à exprimer une relation directe entre la densité relative, la pression et la température.

Étant donné que la densité du gaz étalon à une température et une pression données peut être exprimée par la formule $\frac{p}{at}$, la densité relative d'un mélange binaire pourra être exprimée par

$$D = (m_1 + m_2) \frac{a_s' t}{p.v} \qquad (326)$$

Or d'après (263)

$$a_1 m_1 + a_2 m_2 = \frac{pv}{t} \qquad (327)$$

En donnant à m_1 et m_2 successivement la valeur zéro dans ces équations, on obtient :

$$D_1 = \frac{a_s}{a_1} \qquad D_2 = \frac{a_s}{a_2} \qquad (328)$$

où D_1 et D_2 représentent les valeurs de D quand le gaz consiste entièrement en l'un ou l'autre des constituants. Si l'on admet que

$$D_2 = 2D_1 \qquad (329)$$

on devra avoir

$$a_1 = 2a_2 \qquad (330)$$

D'après (326) nous avons

$$m_1 + m_2 = D \frac{pv}{a_s t}$$

et d'après (327) au moyen de (328) et (330)

$$2m_1 + m_2 = D_2 \frac{pv}{a_s t} = 2D_1 \frac{pv}{a_s t}$$

d'où

$$m_1 = (D_2 - D) \frac{pv}{a_s t} \qquad (331)$$

$$m_2 = (D - D_1) \frac{pv}{a_s t} \qquad (332)$$

D'après (327), (331) et (332), on tire de (320)

$$\text{Log} \frac{(D_2 - D)^2 p}{2(D - D_1) a_s} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2} \text{Log} t - \frac{C}{t} \qquad (333)$$

Cette formule sera plus commode pour les calculs si l'on y introduit les logarithmes vulgaires (représentés par Log_{10}) au lieu des logarithmes naturels ; les températures de l'échelle centigrade ordinaire t_c, au lieu de la température absolue t et la pression en atmosphères, p_{at} au lieu de la pression dans un système d'unités rationnel. Enfin, si l'on ajoute le logarithme de a_s aux deux nombres de l'équation, on obtient :

$$\text{Log}_{10} \frac{(D_2 - D)^2 p_{at}}{2(D - D_1)} = \mathbf{A} + \frac{B'}{a_2} \text{Log}_{10} (t_c + 273) - \frac{\mathbf{C}}{t_c + 273} \qquad (334)$$

où **A** et **C** représentent des constantes dont la valeur se rattache simplement à celle de A et C.

D'après les formules moléculaires du peroxyde d'azote AzO_2 et Az_2O_4, on peut calculer les densités relatives :

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= \frac{14 + 32}{2} \cdot 0{,}0691 = 1{,}589 \\ D_2 &= \frac{28 + 64}{2} \cdot 0{,}0691 = 3{,}178 \end{aligned}\right\} \qquad (335)$$

Les déterminations de MM. Deville et Troost, sont représentées d'une façon satisfaisante par l'équation :

$$\mathrm{Log}_{10}\frac{(3,178 - \mathrm{D})^2 p_{at}}{2(\mathrm{D} - 1,589)} = 9,47056 - \frac{3118,6}{t_c + 273} \quad (336)$$

qui donne :

$$\mathrm{D} = 3,178 = \Theta - \sqrt{\Theta(3,178 + \Theta)}$$

dans laquelle :

$$\mathrm{Log}_{10}\Theta = 9,47056 - \frac{3118,6}{t_c + 273} - \mathrm{Log}_{10} p_{at}$$

Dans la première partie de la table suivante, on donne dans les deux premières colonnes la température et la pression du gaz dans les différentes expériences de H. Ste-Claire-Deville et Troost ; puis les densités relatives calculées d'après ces nombres au moyen de l'équation (336), les densités relatives observées, et enfin les différences entre les densités observées et calculées. On remarquera que ces différences sont très petites et n'atteignent dans aucun cas 0,03, et en moyenne dépassent rarement 0,01. La portée d'un semblable accord pour justifier l'hypothèse qui a servi à établir l'équation (336) est diminuée, par ce fait que les deux constantes de l'équation ont été déterminées au moyen de ces mêmes expériences.

Si l'on pouvait montrer que la même équation donne des valeurs correctes des densités relatives pour d'autres pressions que celle avec laquelle les constantes ont été déterminées, une semblable correspondance serait beaucoup plus décisive.

t^c	p_{at}	D calculé d'après l'équation (336)	D observé.	Différence.
—	—	—	—	—
26.7	1	2.676	2.65	— 0.026
35.4	1	2.524	2.53	+ 0.006
39.8	1	2.443	2.46	+ 0.017
49.6	1	2.256	2.27	+ 0.013
60.2	1	2.067	2.08	0.00
70	1	1.920	1.92	— 0.001
80.6	1	1.801	1.80	— 0.008
90	1	1.728	1.72	+ 0.004
100.1	1	1.676	1.68	+ 0.009
111.3	1	1.641	1.65	— 0.002
121.5	1	1.622	1.62	— 0.007
135	1	1.607	1.60	— 1.017
154	1	1.597	1.58	— 0.022
183.2	1	1.592	1.57	

MM. Playfair et Wanklyn ont publié [1] quatre déterminations de la densité relative du peroxyde d'azote à différentes températures, quand il est dilué par de l'azote. Puisque les relations (319) et (320) ne sont pas modifiées par la présence d'un troisième gaz différent du gaz G_1 et G_2 (auxquels m_1 et m_2 se rapportent) et neutre à leur endroit (voir la remarque en haut de la page 190), pourvu que l'on prenne p pour représenter la pression attribuée au gaz G_1 et G_2, c'est-à-dire la pression totale diminuée de la pression que le troisième gaz exercerait s'il occupait seul le même volume à la même température ; il en résulte que les relations exprimées pour le peroxyde d'azote par (333), (334) et (336) ne seront pas atteintes par la présence d'azote libre, pourvu qu'il soit entendu que la pression représentée par p_{at} ou p et contenue implicitement dans le symbole D (voir l'équation (326) par laquelle D est défini) représente la pression totale diminuée de la pression due à l'azote. Les détermina-

(1) *Transactions of the royal society of Edinbourg*, vol. 22, p. 441.

tions de Playfair et Wanklyn sont données dans le tableau suivant :

tc	*pat*	D calculé d'après l'équation (336)	D observé.	Différence.
97.5	1	1.687		
97.5	$\frac{10\,450}{26\,397}$	1.631	1.783	+ 0.152
24.5	1	2.711		
24.5	$\frac{18\,090}{42\,529}$	2.524	2.52	— 0.004
11.3	1	2.891		
11.3	$\frac{9\,265}{44\,205}$	2.620	2.645	+ 0.025
4.2	1	2.964		
4.2	$\frac{6\,023}{35\,438}$	2.708	2.588	— 0.120

Les pressions données ont été obtenues en retranchant la pression due à l'azote de la pression totale. On peut admettre que de semblables pressions réduites ont été employées dans les calculs qui ont permis de déduire des observations les nombres donnés dans la colonne des densités relatives observées. En outre des densités relatives calculées d'après l'équation (336) pour les températures et pressions (réduites) des observations, le tableau contient les densités relatives calculées pour la même température et la pression de un atmosphère.

Le lecteur remarquera que dans la seconde et la troisième expérience de Playfair et Wanklyn, il y a une très grande concordance entre les valeurs calculées et observées de D, tandis que dans la première et la quatrième expérience il y a un écart considérable. Mais la valeur à attribuer aux différentes déterminations est très différente. Les quantités de peroxyde d'azote sur lesquelles ont porté ces différentes expériences ont été respectivement de 0,2410 ; 0,5893 ; 0,3166 ; 0,2016 grammes.

Dans une approximation sommaire, on peut admettre que les erreurs probables sur les densités relatives sont inversement proportionnelles à ces nombres. Cela donnerait une erreur probable pour la première et la quatrième observation, deux ou trois fois aussi grande que celle de la seconde et considérablement plus grande que celle de la troisième. On peut aussi remarquer que dans la première de ces expériences, la densité relative observée, 1,783, est plus grande que 1,687, densité relative calculée d'après l'équation (336) pour la température de l'expérience et la pression de un atmosphère. Or, le nombre 1,687 peut être regardé comme établi directement par les expériences de Deville et Troost. En effet, par sept expériences successives dans cette région, les densités relatives calculées diffèrent des densités observées de moins de 0,01. Si on admet alors les nombres donnés par l'expérience, l'effet de la dilution des gaz par de l'azote est d'augmenter la densité relative. Comme ce résultat est absolument en désaccord avec les faits observés pour d'autres gaz et pour ce même gaz à des températures plus basses, comme cela résulte des trois autres déterminations de Playfair et Wanklyn, il n'est pas possible de l'admettre sur la foi d'une seule observation.

La première expérience de cette série ne peut donc être utilement employée pour contrôler les équations. Des considérations semblables sont applicables avec plus de force encore à la dernière expérience. En comparant les températures et pressions des trois autres expériences avec les densités relatives observées, le lecteur se convaincra facilement que si l'on admet l'exactitude matérielle des déterminations dans les deux premières de ces expériences (la seconde et la troisième de la série) qui ont la plus grande valeur, la dernière détermination de la densité 2,588 doit être trop faible.

Elle devrait évidemment être plus grande que celle de l'expérience précédente 2,645.

Si on se limite à la seconde et à la troisième expérience de la série, l'accord est aussi parfait qu'on puisse le désirer. Et les erreurs admises de 0,132 et 0,120 (qui ne sont certainement pas grandes pour des mesures de cette nature) dans la première et la quatrième expérience ne peuvent entraîner aucun doute sérieux sur l'exactitude matérielle de la seconde et de la troisième, quand on fait entrer en ligne de compte les différences des poids sur lesquels les mesures ont porté. Il n'en est pas moins très désirable que la relation exprimée par (336) ou d'une façon plus générale par (334) soit contrôlée par des expériences plus nombreuses.

Il faut dire que les nombres de la colonne des pressions ne sont pas tout à fait exacts. Dans les expériences de Deville et Troost, le gaz était soumis à la pression atmosphérique existant au moment de l'expérience, qui a varié de 747 à 764^{mm} de mercure. La pression exacte pour chaque expérience n'est pas donnée. Dans les expériences de Playfair et Wanklyn, le mélange d'azote et de peroxyde d'azote était soumis à la pression atmosphérique existant au moment de l'expérience. Les nombres de la colonne des pressions expriment la fraction de la pression restant après la suppression de la part revenant à l'azote libre.

Mais aucune indication n'a été donnée dans la publication qui a été faite de ces expériences de la hauteur du baromètre. Il est facile de montrer qu'une variation de $\frac{13}{760}$ dans la valeur de p, ne peut, en aucun cas, amener une variation de plus de 0,005 dans la valeur de D calculée par l'équation (336). Dans les expériences de Playfair et Wanklyn, une variation de plus de 30^{mm} dans la hauteur

du baromètre serait nécessaire pour produire une variation de 0,01 dans la valeur de D. Les erreurs dues à cette cause ne peuvent donc, en aucun cas, être sérieuses. Elles auraient pu cependant être écartées dans la discussion des expériences de Deville et Troost en employant au lieu de la formule (336), une formule exprimant la relation qui existe entre la température, la densité relative et le poids spécifique, dont l'inverse est donné pour chaque expérience de cette série. Il a semblé préférable cependant de faire un léger sacrifice sur la précision au profit de la simplicité.

On pourrait croire que les expériences en discussion seraient mieux représentées par une formule dans laquelle on aurait conservé (voir équation (333) le terme en Log. t. Mais l'examen des résultats du tableau montre que l'on n'aurait ainsi rien gagné d'important, et qu'il n'y a pas de motifs suffisants pour ajouter un terme de plus à la formule. Toute tentative pour déterminer les valeurs réelles de A, B′ et C dans l'équation (333) (en admettant la convenance absolue d'une semblable équation pour le peroxyde d'azote), au moyen des expériences en question, serait tout à fait illusoire, comme le lecteur pourra facilement s'en convaincre.

On peut cependant, de l'équation (336), tirer les conclusions suivantes. Par comparaison avec (334) on obtient

$$A + \frac{B'}{a_2} \operatorname{Log}_{10} t - \frac{C}{t} = 9{,}47056 - \frac{3118{,}6}{t}$$

qui doit se vérifier approximativement entre les températures de 11° et 90°. (A de plus hautes températures, les densités varient trop lentement pour pouvoir donner un contrôle de l'exactitude de cette relation.)

Par différentiation on obtient

$$\frac{MB'}{a_2 t} + \frac{C}{t^2} = \frac{3118,6}{t^2}$$

ou M représente le module des logarithmes vulgaires. Par comparaison des équations (333) et (334) on voit que

$$C = \frac{MC}{a_2} = 0,43429 \frac{C}{a_2}$$

Donc

$$B't + C = 7181\, a_2 = 3590\, a_1$$

ce qui peut être regardé comme une approximation très exacte à 40 ou 50 degrés centigrades et une approximation acceptable entre les limites de température indiquées plus haut. Mais $B' t + C$ représente la chaleur dégagée par la transformation d'une unité de AzO^2 en Az^2O^4 à pression constante. Un semblable changement ne peut se produire à pression constante sans changement de température, ce qui rend la vérification expérimentale de cette dernière équation moins simple. Mais puisque, d'après l'équation (312)

$$B' = B + a_1 - a_2 = B + \frac{1}{2} a_1$$

on doit avoir à la température de 40°

$$Bt + C = 3434\, a_1$$

Et, $Bt + C$ représente la diminution d'énergie quand une unité de AzO^2 se transforme en Az^2O^4 sans changement de température. Cette expression représente donc l'excès de la chaleur dégagée sur le travail dépensé par les forces extérieures quand une masse du gaz est

comprimée à température constante jusqu'à ce qu'une unité de Az^2O soit transformée en Az^2O^4. Cette quantité sera constante si $B = o$, c'est-à-dire si les chaleurs spécifiques à volume constant de AzO^2 et Az^2O^4 sont les mêmes. Cette supposition serait peut-être plus simple au point de vue théorique, et peut-être plus exacte que la supposition $B' = o$. Si $B = o$, $B' = A_2$. Si l'on cherche à introduire cette supposition dans l'équation entre D, p et t, on peut substituer

$$0{,}5228 + \mathrm{Log}_{10}(tc + 273) - \frac{2977{,}4}{tc + 273}$$

pour le second membre de l'équation (336). Les densités relatives calculées au moyen de l'équation ainsi modifiée en partant des températures et pressions des différentes expériences en discussion ne diffèrent pas de celles qui sont calculées au moyen de l'équation non modifiée de plus de 0,002 dans tous les cas, et de plus de 0,001 dans la première série d'expériences.

Il faut remarquer que si l'on admet l'exactitude de la relation volumétrique exprimée par l'équation (333), qui est évidemment équivalente à une équation entre p, t, v et m (cette lettre représentant la quantité du gaz, abstraction faite de son état moléculaire), ou si l'on admet l'exactitude de cette équation seulement entre certaines limites de température et pour des densités moindres qu'une certaine densité-limite; si l'on admet en même temps qu'entre les limites données de température la chaleur spécifique du gaz à volume constant peut être regardée comme une quantité constante quand le gaz est suffisamment raréfié pour qu'on puisse le considérer comme formé exclusivement de AzO^2, ou, sans faire intervenir l'état moléculaire du gaz, quand il est raréfié jusqu'à ce que sa densité relative D approche

de sa valeurl-imite D_1, on doit aussi admettre l'exactitude (dans les mêmes limites de température et de densité) de toutes les relations calorimétriques qui appartiennent aux mélanges gazeux parfaits avec constituants transformables. Les premières sont évidemment équivalentes à ceci, que l'on peut imaginer un gaz idéal à constituants transformables tel qu'entre certaines limites de température et au-dessus d'une certaine densité limite la relation entre p, t et v, soit la même pour une unité de ce gaz idéal et une du gaz réel. Soit t et v les variables indépendantes; on peut convenir que ces lettres et p se rapportent également au gaz fictif et au gaz réel, mais l'on pourra distinguer l'entropie η' du gaz idéal de l'entropie η du gaz réel. Dans ce cas, d'après (88)

$$\frac{d\eta}{dv} = \frac{dp}{dt} \tag{337}$$

Donc

$$\frac{d}{dv}\frac{d\eta}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{d\eta}{dv} = \frac{d}{dt}\frac{dp}{dt} = \frac{d^2p}{dt^2} \tag{338}$$

Puisqu'une semblable relation est encore exacte pour η', on obtient

$$\frac{d}{dv}\frac{d\eta}{dt} = \frac{d}{dv}\frac{d\eta'}{dt} \tag{339}$$

qui doit se vérifier dans les limites données de densité et de température. Mais puisqu'il est démontré que

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{d\eta'}{dt} \tag{340}$$

pour de très grandes valeurs de v à toute température comprise entre les limites données (car les deux membres de cette équation représentent les chaleurs

spécifiques à volume constant du gaz réel et du gaz idéal), il faut en vertu de (339), que cette équation se vérifie d'une façon générale dans les limites données de température et de volume. Par suite, l'entropie des deux gaz est la même dans les mêmes limites; et en raison de la relation nécessaire

$$d\varepsilon = td\eta - pdv \qquad (341)$$

les énergies des deux gaz sont également identiques. Par suite, l'équation fondamentale entre l'énergie, l'entropie et le volume de la quantité de matière doit être la même pour le gaz idéal et le gaz réel.

On peut facilement former une équation fondamentale pour un mélange gazeux idéal avec des constituants transformables, qui ne concernera que les phases d'équilibre. Dans ce but, on peut se servir des équations de la forme (312) pour éliminer, de l'équation de la forme (293) qui exprime la relation entre la pression, la température et les potentiels des constituants immédiats, autant de potentiels qu'il y a d'équations de la dernière espèce en conservant les potentiels des constituants qu'il est opportun de considérer comme les constituants élémentaires des mélanges gazeux.

Dans le cas d'un mélange gazeux binaire aux constituants transformables, les constituants auront le même potentiel qui peut être désigné par μ et l'équation fondamentale sera

$$p = a_1 L_1 t^{\frac{c_1 + a_1}{a_1}} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + a_2 L_2 t^{\frac{c^2 + a_2}{a_2}} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \qquad (342)$$

ou

$$L_1 = e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{c_1 - a_1}} \qquad L_2 = e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{c_2 - a_2}} \qquad (343)$$

De cette équation par différentiation et comparaison avec (98) nous tirons

$$\frac{\eta}{v} = L_1\left(c_1 + a_1 - \frac{\mu - E_1}{t}\right) t^{\frac{c_1}{a_1}} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}}$$

$$+ L_2\left(c_2 + a_2 - \frac{\mu - E_2}{t}\right) t^{\frac{c_2}{a_2}} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \qquad (344)$$

$$\frac{m}{v} = L_1 t^{\frac{c_1}{a_1}} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + L_2 t^{\frac{c_2}{a_2}} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \qquad (345)$$

De l'équation générale (93) réunie à la précédente, on déduit facilement la suivante :

$$\frac{\varepsilon}{v} = L_1(c_1 t + E_1) t^{\frac{c_1}{a_1}} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + L_2(c_2 t + E_2) t^{\frac{c_2}{a_2}} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \qquad (346)$$

On peut obtenir la relation entre p, t, v et m en éliminant μ de (342) et (345). Dans ce but on peut procéder comme suit : De (342) et (345) on tire

$$p - a_2 t \frac{m}{v} = (a_1 - a_2) L_1 t^{\frac{c_1 + a_1}{a_1}} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} \qquad (347)$$

$$a_1 t \frac{m}{v} - p = (a_1 - a_2) L_2 t^{\frac{c_2 + a_2}{a_2}} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \qquad (348)$$

et par ces équations on obtient

$$a_1 \operatorname{Log}\left(p - a_2 t \frac{m}{v}\right) - a_2 \operatorname{Log}\left(a_1 t \frac{m}{v} - p\right) = (a_1 - a_2) \operatorname{Log}(a_1 - a_2)$$

$$+ a_1 \operatorname{Log} L_1 - a_2 \operatorname{Log} L_2 + (c_1 - c_2 + a_1 - a_2) \operatorname{Log} t - \frac{E_1 - E_2}{t} \qquad (349)$$

Dans le cas particulier où $a_1 = a$, cette équation

devient équivalente à (333). Au moyen de (347) et (348), on peut éliminer μ de (346).

Le lecteur remarquera que les relations ainsi déduites de l'équation fondamentale (342) sans l'intervention des différents constituants de la masse gazeuse sont équivalentes à celles qui se rapportent aux phases d'énergie dissipée d'un mélange gazeux binaire formé de constituants dont la substance est équivalente, mais qui ne sont pas transformables l'un dans l'autre; pourtant les équations dérivées de (342) ne donnent pas les quantités des constituants immédiats, mais conservent seulement les propriétés qui comportent une vérification expérimentale directe sans l'intervention d'aucune théorie sur la constitution de la masse gazeuse.

L'application pratique de ces équations est rendue plus simple par ce fait que le rapport $\frac{a_1}{a_2}$ présente toujours une relation simple avec l'unité. Quand a_1 et a_2 sont égaux, si l'on représente par a leur commune valeur, on doit avoir d'après (342) et (345)

$$pv = amt \tag{350}$$

et d'après (345) et (346)

$$\frac{\varepsilon}{m} = \frac{L_1(c_1t + E_1) + L_2(c_2t + E_2)t^{\frac{c_2-c_1}{a}} e^{\frac{E_1-E_2}{at}}}{L_1 + L_2t^{\frac{c_2-c_1}{a}} e^{\frac{E_1-E_2}{at}}} \tag{351}$$

D'après cette équation on peut calculer directement la quantité de chaleur pour élever une quantité donnée du gaz d'une température à une autre à volume constant. L'équation montre que cette quantité de chaleur est indépendante du volume du gaz. La chaleur nécessaire

pour produire un changement donné de température dans le gaz à pression constante, peut être obtenue en prenant les différences de χ, telles qu'elles sont définies par l'équation (89), entre l'état final et l'état initial du gaz. De (89), (350) et (351) on tire

$$\frac{\chi}{m} = \frac{L_1(c_1 t + at + E_1) + L_2(c_2 t + at + E_1)\, t^{\frac{c_2 - c_1}{a}}\, e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}}{L_1 + L_2 t^{\frac{c_2 - c_1}{at}}\, e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}} \quad (352)$$

Par différentiation des deux dernières équations, on peut obtenir directement la chaleur spécifique des gaz à volume et à pression constants.

L'équation fondamentale d'un mélange gazeux idéal ternaire avec un seul degré de transformabilité entre ses constituants est

$$\begin{aligned} p = {} & a_1 e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}}\, t^{\frac{c_1 + a_1}{a_1}}\, e^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \\ & + a_2 e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}}\, t^{\frac{c_2 + a_2}{a_2}}\, e^{\frac{\mu_2 - E_2}{a_2 t}} \\ & + a_3 e^{\frac{H_3 - c_3 - a_3}{a_3}}\, t^{\frac{c_3 + a_3}{a_3}}\, e^{\frac{\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 - E_3}{a_3 t}} \end{aligned}$$

où λ_1 et λ_2 ont le même sens qu'à la page (156).

TABLE DES MATIÈRES

Préface du Traducteur v

Critérium de l'équilibre et de la stabilité 2

Conditions d'équilibre de substances différentes placées en contact dans les cas où elles ne sont soumises à l'action ni de la gravité, ni de l'électricité, ni de forces de torsions, ni de tensions capillaires 13

I. Conditions relatives à l'équilibre des parties homogènes du système existant initialement 14

II. Conditions relatives à la formation de masses n'existant pas au préalable dans le système 26

Définitions et propriétés des équations fondamentales 50

Potentiels 62

Sur la coexistence des phases de la matière 68

Stabilité interne d'un fluide homogène déduite de l'équation fondamentale 74

Représentations géométriques 98

Surfaces sur lesquelles la composition du corps représenté est constante 98

Surfaces et courbes sur lesquelles la composition est variable tandis que la pression et la température sont constantes 103

Phases critiques 120

Sur la valeur des potentiels quand la quantité d'un des constituants est très petite 130

Sur certains points relatifs à la constitution moléculaire des corps 135

Conditions d'équilibre de masses hétérogènes sous l'influence de la gravité 145

Méthode pour traiter le problème précédent en considérant les volumes élémentaires comme invariables 151

Équation fondamentale de gaz parfaits et de mélanges de ces gaz 155

Conséquences relatives aux potentiels dans les solides et les liquides 177

Mélanges gazeux avec des constituants transformables 191

Paris. — Imp. E. Capiomont et Cie, rue de Seine, 57.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et Cie

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6e)

Majoration temporaire : 100 %

Frais de port et d'emballage : 10 %

CENTNERSZWER (M.), maître de conférences à l'Institut Polytechniqu de Riga. — **Cours de manipulation de Chimie physique et d'Electrochimie.** In-8 (23-14) de VIII-182 pages, avec 67 figures; 1914.. 6 fr.

COPAUX (H.), professeur de Chimie minérale à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris. — **Introduction à la Chimie minérale.** *Lois fondamentales de l'atomisme et de l'affinité exposées a des chimistes débutants.* In-12 (19-12) de VI-212 pages, avec 30 figures; 1919..... 5 fr.

FORCRAND (R. de), correspondant de l'Institut, directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier. — **Cours de Chimie**, à l'usage des étudiants du P. C. N. et S. P. C. N. 2e édition. Deux volumes.

TOME I : *Généralité. Chimie minérale.* Volume de VIII-438 pages, avec 26 figures; 1918..... 14 fr.

TOME II : *Chimie organique. Chimie analytique.* Volume de 528 pages, avec 34 figures; 1919..... 18 fr.

GAUTIER (Henri) et **CHARPY (Georges)**, docteurs ès Sciences, anciens élèves de l'École Polytechnique. — **Leçons de Chimie**, *à l'usage des élèves de Mathématiques spéciales.* 6e édition entièrement refondue, conforme au programme du 27 juillet 1904. In-8 (25-16), avec 96 figures; 1919..... 12 fr. 75

KLING (André), directeur du Laboratoire municipal de Paris. — **Les progrès de la chimie en 1918.** Traduction française autorisée des *Annual Reports on progress of Chemistry for* 1918 (Volume XV), publiée sous la direction de André Kling. Un vol. in-8° carré (225 × 140) de XIV-322 pages; 1920; broché..... 15 fr.

LEMARCHANDS (M.), chef de Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Lyon. — **La Chimie raisonnée.** *La Chimie n'est pas une science de mémoire. Comment on doit l'apprendre.* 2e édition. In-8 (25-16) de 174 pages; 1918..... 6 fr.

MOUREU (Ch.), membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France. — **Notions fondamentales de Chimie organique.** 6e édition, revue et considérablement augmentée. In-8 (23-14) de VIII-552 pages; 1919..... 12 fr.

RAMSAY (Williams), D. Sc. — **La Chimie moderne**, ouvrage traduit de l'anglais par H. de Miffonis, 2 v. in-16 (19×12) se vendant séparément.

Ire PARTIE : *Chimie théorique.* Vol. de IV-162 pages avec 9 figures; 1909..... 2 fr. 75

IIe PARTIE : *Chimie descriptive.* Vol. de VI-276 p.; 1910... 4 fr. 50

63972 Paris. — Imp. Gauthier-Villars et Cie, 55, quai des Grands-Augustins.

L. Jones
Co., L.C.